

MECANICA CUANTICA I

Fidel Schaposnik

2005

Clase 1

Introducción

A principios del siglo XX, la mecánica de Newton era utilizada para describir los fenómenos ligados a la materia; el electromagnetismo de Maxwell para aquellos que tenían que ver con la radiación. Solo en muy pocos casos podían utilizarse a la vez sin que aparecieran dificultades.

Lo que es peor, al querer pasar a las escalas microscópicas de objetos de existencia casi comprobada como los átomos (de un tamaño de unos 10^{-8} cm), se encontraban contradicciones entre la experiencia y las descripciones clásicas dadas por el electromagnetismo (por ejemplo en relación a la radiación del cuerpo negro, el efecto fotoeléctrico) o la mecánica (por ejemplo en relación a las regularidades de los espectros de los átomos compuestos por electrones (objetos puntuales) orbitando alrededor de núcleos (objetos de unos 10^{-13} cm).

La mecánica cuántica fue construida como teoría capaz de describir estos y otros fenómenos microscópicos para los cuales las leyes del mundo macroscópico (leyes de la mecánica newtoniana y del electromagnetismo de Maxwell) no eran adecuadas.

Como se enseña en los cursos elementales de física moderna, estas contradicciones llevaron a principios del siglo pasado a la hipótesis de Max Planck sobre el intercambio de energía entre materia y radiación bajo la forma de *cuantos*, cantidades discretas que Niels Bohr ligó con la existencia de niveles de energía en los átomos y las regularidades de los espectros observados.

En relación a los átomos, Louis de Broglie y otros aventuraron (nunca tan justa esta palabra) el carácter ondulatorio de la materia; Albert Einstein, recíprocamente, propuso hace 100 años explicar el efecto

fotoeléctrico aceptando un carácter corpuscular (los *fotones*) para las ondas luminosas. Así, los aspectos corpuscular y ondulatorio a nivel microscópico (de la luz, de los electrones) se hicieron complementarios y con ello pasaron a imponerse mutuas limitaciones. Nacía así la primera de las relaciones, llamadas dualidades, que fueron marcando la física del siglo 20.

Una consecuencia fundamental de la dualidad onda-partícula es la siguiente. Supongamos que vamos a describir un electrón libre en movimiento no como una partícula puntual sino como una onda plana¹. Por simplicidad consideremos una única dimensión espacial. Como una onda plana no está localizada en una región finita del espacio, si pretendemos “ubicar” al electrón en una región centrada en un punto x , de extensión Δx , necesitaremos superponer ondas con impulsos diferentes (i.e. con energías y frecuencias diferentes), digamos entre el valor p y el valor $p \pm \Delta p/2$, formando un paquete centrado en el punto x y con un ancho Δx . Cuanto más queramos achicar la “indeterminación” Δx de la posición del electrón más deberemos agrandar Δp . Según postula el principio de incerteza (de “indeterminación”) de Heisenberg, su producto debe permanecer constante y del orden de 10^{-34} joule-segundos:

$$\Delta x \Delta p \sim h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ joule seg} \quad (1.1)$$

Veremos más adelante la importancia de que las unidades de la constante de Planck h sean de *energía* \times *tiempo* o, lo que es lo mismo, de *densidad Lagrangiana* \times *tiempo*, es decir unidades de *acción*.

Escalas

Como se aprende en los cursos elementales, la constante de Planck h (o $\hbar = h/2\pi = 1.0545919 \times 10^{-27}$ erg seg) resulta ser una de las constantes básicas en la descripción de todos los fenómenos que tienen lugar en la naturaleza, como lo son la velocidad de la luz, $c = 2.9979250 \times 10^{10}$ cm/seg y la constante de gravitación de Newton, $G = 6.6732 \times 10^{-8}$ dinas cm^2/g^2 .

¹Una onda plana es una onda de frecuencia constante cuyos “frentes de onda” -superficies de amplitud y fase constante- son planos infinitos, paralelos, normales a la dirección de propagación.

Con estas tres constantes básicas podemos construir una con dimensiones de longitud que por ello deviene, a su turno, una escala básica: todas las otras cantidades con unidades de longitud podrán expresarse como múltiplos adimensionales de esta escala. A esta longitud se la llama *longitud de Planck* l_P :

$$l_P = (G\hbar/c^3)^{1/2} = 1.6 \times 10^{-33}\text{cm} \quad (1.2)$$

Como era de esperar, l_P , escala microscópica si las hay, es la escala “natural” en todo intento de formular una teoría cuántica (microscópica) de la gravitación. O sea que una descripción clásica de la gravitación (en la que la geometría del espacio-tiempo se determina a nivel de la dinámica) dejará de ser válida en tal escala. La pequeñez de esta escala frente a las escalas atómica o nuclear está relacionada directamente con la debilidad de las fuerzas gravitatorias entre dos partículas frente a las otras fuerzas fundamentales, las electromagnéticas, las débiles y las fuertes. Por ejemplo, el cociente entre la fuerza gravitacional y la fuerza eléctrica entre un protón y un electrón tiene un valor de

$$G \frac{m_p m_e}{e^2} = 4.4 \times 10^{-40} \equiv N_1^{-1} \quad (1.3)$$

Es recién a distancias del orden de l_P cuando los efectos gravitacionales entre las partículas microscópicas son suficientemente importantes como para requerir un tratamiento cuántico.

También podemos construir una escala de tiempos fundamental a partir de G , \hbar y c , el tiempo de Planck t_P :

$$t_P = l_P/c = 5.4 \times 10^{-44}\text{seg} \quad (1.4)$$

En los regímenes en que los modelos cosmológicos predicen una curvatura del universo mayor que l_P^{-2} , i.e. para tiempos menores que t_P el desarrollo de una teoría *cuántica* de la gravitación se hace imprescindible.

La masa de Planck toma la forma

$$m_p = l_P c^2 / G = 2.2 \times 10^{-5}g \quad (1.5)$$

mientras que la energía de Planck es

$$E_p = m_p c^2 = 1.3 \times 10^{19}GeV \quad (1.6)$$

Corresponde a escalas de energía mucho mayores que las que se ponen en juego en los más grandes aceleradores de partículas que existen hoy (Por ejemplo, fue no hace mucho que el acelerador LEP, Large Electron Positron Collider del CERN, en Ginebra, llegó a acelerar electrones y positrones hasta que adquirieran una energías del orden de los 100 GeV). Sin embargo, la radiación de Hawking producida por agujeros negros de tamaños comparables a l_P corresponde a energías del orden de E_P por lo que el desarrollo de una teoría cuántica que incluya la gravitación es necesario si se pretende describir de manera unificada a todas los fenómenos naturales.

La formulación de una teoría cuántica de la gravitación es un problema que está hoy abierto.

Constantes que varían

En agosto de 2002 apareció en la primera plana de muchos diarios la desafortunada pregunta de si la velocidad de la luz había variado en la historia cósmica.

Para entender el porqué de la palabra “desafortunada” en el contexto de la discusión de escalas que acabamos de hacer conviene empezar por distinguir entre constantes sin dimensiones (por ejemplo la llamada constante de estructura fina α que mide las interacciones entre fotones y electrones) y constantes con dimensiones (como la carga e de los electrones o la velocidad de la luz, c). Los valores de estas constantes con dimensiones, en contraste con los de aquellas que no tienen dimensiones, son construcciones humanas en el sentido de que dependen de las unidades elegidas para expresarlas.

A partir de constantes dimensionales se construyen las constantes adimensionales. Por ejemplo, veremos en este curso cómo, de manera natural, se ve la conveniencia de introducir una constante adimensional que resulta ser la de estructura fina α , en términos de constantes dimensionales:

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \simeq \frac{1}{137} \quad (1.7)$$

Cuando números sin dimensiones como este aparecen, un físico piensa que debe haber una razón para ello. Pero además, es legítimo preguntarse si un objeto adimensional como α puede variar con el tiempo. Tal

pregunta fue planteada por P.A.M. Dirac en 1937, y ocupó (y ocupa) a muchos investigadores. En cambio, preguntarse si constantes dimensionales con unidades arbitrariamente elegidas pueden variar es tan errado como preguntarse si el número de litros que entran en un galón varía con el tiempo. De hecho, en 1983, la Conférence Générale des Poids et Mesures (que se reunió por primera vez en Paris en 1889 cuando dio una definición definitiva del kilogramo) declaró que, por definición, el valor de c era de

$$c = 299.792.458 \frac{\text{metros}}{\text{segundos}} \quad (1.8)$$

quedando así claro que el rol del valor de c no es más que el de un factor de conversión de unidades arbitrarias de longitud a unidades igualmente arbitrarias de tiempo.

El planteo de Dirac en 1937 se refería a constantes adimensionales que podían construirse a partir de cantidades básicas, tal como α puede construirse a partir de e y \hbar . Brevemente, lo que observó Dirac era lo siguiente: existe un número sin dimensiones N_1 (que ya introdujimos), que resulta de comparar las fuerzas gravitatorias y las eléctricas,

$$N_1 \simeq \times 10^{40} \quad (1.9)$$

Este número muy grande y como no tiene unidades es la naturaleza la que lo dicta. Dirac pensaba que debía buscarse la razón para tal número.

Otro número muy grande puede obtenerse dividiendo una cantidad de naturaleza cosmológica y una de naturaleza atómica. Tiene que ver con el número de átomos de hidrógeno que pueden observarse en el Universo. A partir de datos astronómicos, una estimación grosera de este número es:

$$N_3 \simeq 10^{80} \quad (1.10)$$

Las cantidades N_1 y N_3 comparan de alguna manera, el objeto más grande de la naturaleza, el Universo con porciones muy pequeñas de materia, los átomos.

Según observó Dirac, puede construirse otro número muy grande comparando la edad del Universo con un tiempo característico de los fenómenos atómicos. El tiempo atómico característico que eligió Dirac

es el que tarda la luz en atravesar un átomo de hidrógeno. El radio del átomo de hidrógeno (radio de Bohr) es igual a:

$$a_B = 5 \times 10^{-11} \text{ m} \quad (1.11)$$

A la velocidad c (cuyo valor dimos) antes, la luz tarda en recorrer a_B un tiempo T_B igual a

$$T_B = 1.7 \times 10^{-19} \text{ s} \quad (1.12)$$

La edad del Universo puede estimarse con métodos astronómicos. Expresada en términos de la escala atómica de tiempos T_B corresponde a un número que llamaremos N_2 (la *edad del Universo en unidades de tiempo atómico*) que vale

$$N_2 \simeq 3 \times 10^{40} \quad (1.13)$$

Dirac observó que N_1 y N_2 eran *grandes números* del mismo orden de magnitud. Ahora bien, a medida que el Universo envejece, su edad N_2 aumenta. Que hoy N_2 sea aproximadamente igual a N_1 ¿será apenas una coincidencia? ¿La época en que nos tocó vivir será tan especial que dos números enormes coinciden aproximadamente y no lo harán pasado un tiempo, pues mientras N_2 seguirá aumentando, N_1 se mantendrá en su valor actual? ¿O la coincidencia esconde una ley de la naturaleza y también N_1 crecerá al pasar el tiempo y la similitud entre N_1 y N_2 se mantendrá todo el tiempo? Dirac eligió esta segunda posibilidad y propuso como ley de la naturaleza una “*Ley de los grandes número*”. Para comprenderla, observando las ecuaciones anteriores podemos escribir

$$N_1 \sim N_2 \quad (1.14)$$

$$N_3 \sim N_2^2 \quad (1.15)$$

Estas relaciones nos dicen que el número grande N_1 crece como la edad del Universo y que N_3 crece como el cuadrado de la edad del Universo, es decir, mucho más rápidamente.

En base a estas sencillas ideas Dirac enunció su *Ley de los grandes números*:

Los Grandes Números (formados como cociente de una cantidad cosmológica y otra cantidad atómica) son funciones simples de la edad del Universo.

Ondas Planas

Volviendo a escalas “más razonables” como las atómicas (10^{-8} cm), consideremos un electrón libre moviéndose en el espacio con energía E e impulso \vec{p} . Su carácter ondulatorio hace que podamos representarlo por una *onda plana*

$$\Psi(\vec{x}, t) = A \exp\left(\frac{2\pi i}{h}(\vec{p} \cdot \vec{x} - Et)\right) \quad (1.16)$$

Las relaciones entre la longitud de onda λ y el impulso $|\vec{p}|$, la energía E y la frecuencia ν están dadas por

$$|\vec{p}| = \frac{h}{\lambda}, \quad E = h\nu \quad (1.17)$$

Notemos que escribiendo $E = H$ donde H es el Hamiltoniano que describe al electrón podemos escribir en lugar de (1.16),

$$\Psi(\vec{x}, t) = A \exp\left(\frac{2\pi i}{h} \int (\vec{p} \cdot \dot{\vec{x}} - H) dt\right) = A \exp\left(\frac{2\pi i}{h} \int L dt\right) \quad (1.18)$$

o

$$\Psi(\vec{x}, t) = A \exp\left(\frac{2\pi i}{h} S\right) \quad (1.19)$$

donde S , la integral temporal del Lagrangiano, es la acción que describe al electrón. Esta fórmula da la conexión más directa entre la acción clásica de una partícula y la función de onda cuántica. Fue Dirac en los años 30 quien señaló [1] la importancia de esta relación e hizo una propuesta [2] para estudiar fenómenos cuánticos pesando trayectorias clásicas con el exponencial del lado derecho de (1.19). Esta propuesta de Dirac fue retomada en los años 40 por Feynman [3] y así surgió el método de cuantificación más rico con el que hoy contamos, llamado de la *Integral funcional*. Que las unidades de \hbar sean las de acción dan otra pista para la conexión (1.19) de Dirac-Feynman que llevó a la formulación de la integral funcional

Evidentemente el carácter ondulatorio que se le asigna a las partículas en el marco de la mecánica cuántica hace perder la noción de trayectoria e introduce en su reemplazo un carácter probabilístico dominado por el principio de incerteza.

Los postulados de la Mecánica Ondulatoria

Si bien dedicaremos varias clases a la formulación cuidadosa de los postulados básicos de la mecánica cuántica daremos ahora una versión simplificada de los mismos de manera de poder comenzar a calcular, actividad que distingue a los físicos de los metafísicos. Daremos por ahora solo 3 postulados fundamentales:

1. En un instante dado el estado cuántico de una partícula está caracterizado por una función $\psi(\vec{x}, t)$, compleja, llamada función de onda.
2. La probabilidad de que en el instante t la partícula con función de onda $\psi(\vec{x}, t)$ se encuentre localizada en un elemento de volumen d^3x centrado en el punto \vec{x} es

$$\text{Prob} = |\psi(\vec{x}, t)|^2 d^3x = \psi(\vec{x}, t)^* \psi(\vec{x}, t) d^3x \quad (1.20)$$

3. La evolución temporal de la partícula de masa m está regida por una ecuación (*la ecuación de Schrödinger*) para $\psi(\vec{x}, t)$:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{x}) \right) \psi(\vec{x}, t) = \hbar i \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad (1.21)$$

Aquí $V(\vec{x})$ corresponde a la energía potencial de la partícula (una función que por ahora supondremos sólo depende de \vec{x}) y ∇^2 es el operador laplaciano,

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (1.22)$$

Nota 1: $\psi(\vec{x}, t)$ encierra *toda* la información accesible que se puede medir pero no es en sí misma medible. Sustituye a la noción clásica de trayectoria pero no es una trayectoria.

Nota 2: $\psi(\vec{x}, t)$ es lo que se llama una *Amplitud de probabilidad*. La probabilidad se calcula integrando esta amplitud sobre un volumen dado. Así, si queremos hallar la probabilidad $P[\mathcal{V}]$ de hallar a la partícula

descripta por la función de onda $\psi(\vec{x}, t)$ en un volumen finito \mathcal{V} debemos calcular

$$P[\mathcal{V}] = \int_{\mathcal{V}} d^3x |\psi(\vec{x}, t)|^2 \quad (1.23)$$

Si \mathcal{V} corresponde a todo el espacio, digamos $\mathcal{V} = R^3$, es evidente que $P[R^3] = 1$ por lo que el postulado 2 implica que la función de onda debe ser *de cuadrado integrable*:

$$\int_{R^3} d^3x |\psi(\vec{x}, t)|^2 = 1 \quad (1.24)$$

Nota 3: La ecuación de ondas propuesta por Erwin Schrödinger en 1926, luego de su famosa escapada a una estación de esquí suiza en la Navidad de 1925, es una ecuación lineal y de primer orden en el tiempo. Veremos más adelante, cuando la postulemos en el contexto de la mecánica cuántica de Heisenberg, su relación con la invarianza de la teoría cuántica frente a traslaciones temporales $t \rightarrow t + T$.

La conexión entre la función de onda cuántica y la acción clásica se aclara si recordamos que en mecánica clásica la ecuación de Hamilton-Jacobi para un sistema con hamiltoniano H_{clas} y acción S toma la forma

$$H_{clas} \left(x, \frac{\partial S}{\partial x} \right) = - \frac{\partial S}{\partial t} \quad (1.25)$$

Es fácil ver que insertando $\psi = A \exp((i/\hbar)S)$ en la ecuación de Schrödinger se obtiene la de Hamilton-Jacobi.

Por tratarse de una ecuación lineal, vale para las soluciones de la ecuación de Schrödinger el principio de superposición. Por ser una ecuación de primer orden en el tiempo, basta conocer $\psi(\vec{x}, t_0)$ en un instante dado t_0 para determinar $\psi(\vec{x}, t)$ para todo $t > t_0$. Finalmente notemos que la ecuación de Schrödinger tiene la forma de una ecuación de difusión (por ejemplo para un fluido compresible) pero con una constante de difusión imaginaria. También en el caso del flujo de calor, bastaría escribir $\psi = cT$, con c la capacidad calorífica del material por unidad de volumen y T la temperatura para identificar la ecuación de Schrödinger con la que rige el flujo de calor. En este caso, es la conductividad calorífica del material la que resultaría imaginaria.

Reglas de cuantificación canónica

Daremos ahora las reglas que permiten asociar las cantidades físicas de la mecánica clásica con los correspondientes objetos de la mecánica cuántica

Mecánica clásica \longrightarrow Mecánica cuántica

$$\begin{aligned} \text{impulso } \vec{p} = m\vec{v} &\longrightarrow \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \equiv \hat{\vec{p}} \\ \text{posición } \vec{x} &\longrightarrow \vec{x} = \hat{\vec{x}} \\ \text{potencial } V(\vec{x}) &\longrightarrow V(\vec{x}) \\ \text{energía } E &\longrightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \end{aligned}$$

Con esto ya podemos ligar el Hamiltoniano clásico con la ecuación de Schrödinger:

$$\begin{aligned} H(\vec{p}, \vec{x}) = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{x}) &\longrightarrow \hat{H}(\hat{\vec{p}}, \hat{\vec{x}}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{x}) \\ H = E &\longrightarrow \hat{H}\psi = \hbar i \frac{\partial \psi}{\partial t} \end{aligned}$$

La ecuación (1.1) expresa de manera simplificada el llamado principio de incerteza o de indeterminación. En su contenido está el que no exista, en la mecánica cuántica, el concepto de trayectoria. Tiene, por así decirlo, un contenido negativo. Son las reglas de la cuantificación canónica -a las que volveremos de manera detallada más adelante- las que constituyen las proposiciones afirmativas que están en la base de la teoría cuántica.

Estas reglas ponen de manifiesto el carácter peculiar de la relación entre la mecánica cuántica y la clásica. Habitualmente la teoría más general puede formularse de manera lógicamente cerrada a partir de una teoría menos general que constituye un caso límite de la primera. Por ejemplo, la mecánica relativista puede construirse a partir de principios fundamentales que no hacen referencia alguna a la mecánica newtoniana. Una vez formulada, existe un *límite no relativista* ($c \rightarrow \infty$) en el que la mecánica newtoniana es recuperada.

El que no se puede precisar una trayectoria para un electrón lo priva también de cualquier otra característica dinámica (i.e., que sirva para describir su movimiento). Por ello, solo con objetos cuánticos no se puede construir una mecánica lógicamente cerrada. Es necesario aceptar además objetos físicos que, con precisión suficiente, obedezcan la mecánica clásica. Cuando el electrón entra en interacción con tales “objetos clásicos” su estado cambia. El carácter y la magnitud de este cambio sirve entonces para caracterizarlo cuantitativamente.

A estos objetos clásicos se los llama aparatos. Y al proceso de interacción entre electrón y aparato se lo llama “medida”. ¿Cuándo un objeto físico obedece con precisión suficiente a la mecánica clásica? Cuando, por ejemplo, su masa es suficientemente grande respecto de la del electrón. Es el caso de las gotas de líquido que se forman por condensación en la cámara de niebla de Wilson, que marcan la traza del paso del electrón. La dimensión de las gotas es grande comparada con las del electrón. Si nos conformamos con este grado de precisión, podemos describir el movimiento del electrón de una manera totalmente clásica.

La mecánica cuántica tiene entonces esta característica muy particular dentro de las teorías físicas: contiene a la mecánica clásica y al mismo tiempo tiene necesidad de este caso límite particular para su propia fundamentación.

La mecánica cuántica introduce una manera completamente nueva de describir los estados de un sistema físico. Cambia de manera radical las preguntas que podemos hacernos sobre tales estados. Tan profundo es este cambio que los físicos usamos la palabra clásica no para referirnos a la cultura greco-romana o a la música de Mozart, Beethoven, etc., sino para hablar de aquello que es previo a lo “no cuántico”. Todas las sofisticadas construcciones que usamos hoy en día para describir las fuerzas fundamentales que existen en la naturaleza -las teorías cuánticas de campos, las teorías de gauge, las teorías de supercuerdas- se formulan en un marco cuántico. Si hay algo en nuestra comprensión de la naturaleza que sobreviva en la “teoría final”, es algo será la mecánica cuántica.

Apéndice 1: De la ecuación de Schrödinger a la de Hamilton-Jacobi

Trabajaremos por simplicidad en una dimensión espacial.

Sea una función de onda de la forma

$$\psi(x, t) = A(x, t) \exp\left(\frac{i}{\hbar}\Phi(x, t)\right) \quad (1.26)$$

donde la amplitud A y la fase Φ son funciones reales que varían lentamente con x y t . Ya que ψ obedece la ecuación de Schrödinger (1.21),

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = \hat{H}\psi(x, t) \quad (1.27)$$

se tiene

$$i\hbar \frac{\partial A(s, t)}{\partial t} - A(s, t) \frac{\partial \Phi(s, t)}{\partial t} = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\Phi\right) \hat{H} A \exp\left(\frac{i}{\hbar}\Phi\right) \quad (1.28)$$

Ahora bien, $\hat{H} = \hat{H}(\hat{p}, \hat{x})$ y

$$\begin{aligned} \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\Phi\right) \hat{x} \exp\left(\frac{i}{\hbar}\Phi\right) &= \hat{x} \\ \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\Phi\right) \hat{p} \exp\left(\frac{i}{\hbar}\Phi\right) &= \hat{p} + \frac{\partial \Phi}{\partial x} \end{aligned} \quad (1.29)$$

de manera que

$$\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\Phi\right) \hat{H}(\hat{p}, \hat{x}) \exp\left(\frac{i}{\hbar}\Phi\right) = H\left(\hat{p} + \frac{\partial \Phi}{\partial x}, \hat{x}\right) \quad (1.30)$$

o

$$i\hbar \frac{\partial A(x, t)}{\partial t} - A(x, t) \frac{\partial \Phi(x, t)}{\partial t} = H\left(\hat{p} + \frac{\partial \Phi}{\partial x}, \hat{x}\right) A \quad (1.31)$$

El límite clásico corresponde a $\hbar \rightarrow 0$ y como $\hat{p} = (\hbar/i)d/dx$, en este límite la ecuación (1.31) se reduce a

$$-A(x, t) \frac{\partial \Phi(x, t)}{\partial t} = H\left(\frac{\partial \Phi}{\partial x}, x\right) A \quad (1.32)$$

o

$$-\frac{\partial \Phi(x, t)}{\partial t} = H\left(\frac{\partial \Phi}{\partial x}, x\right) \quad (1.33)$$

que no es otra cosa que la ecuación de Hamilton-Jacobi siempre que se identifique a la fase Φ con la acción clásica S , como función de las coordenadas (una vez que se reemplazó el momento por $\partial S/\partial x$). Es decir, se puede escribir (1.18) en la forma

$$\psi(x, t) = A \exp\left(\frac{i}{\hbar} S\right) \quad (1.34)$$

con S obedeciendo

$$-\frac{\partial S}{\partial t} = H\left(\frac{\partial S}{\partial x}, x\right) \quad (1.35)$$

Clase 2

Estados estacionarios

Cuando en mecánica clásica el Hamiltoniano no depende del tiempo, existe una constante de movimiento que llamamos energía. Esto se traduce en la mecánica cuántica en la posibilidad de poder hallar fácilmente la dependencia temporal de la función de onda. En efecto, dado que para sistemas conservativos el potencial $V(\vec{x})$ es independiente del tiempo, podemos separar variables (\vec{x} de t) en la ecuación de Schrödinger (1.21) y encontramos trivialmente

$$\psi_E(\vec{x}, t) = \psi_E(\vec{x}) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E t\right) \quad (2.1)$$

donde E es, en principio, una constante arbitraria. Queda por resolver la ecuación que determina la dependencia espacial de la función de onda:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{x})\right) \psi_E(\vec{x}) = E \psi_E(\vec{x}) \quad (2.2)$$

O, escribiendo el operador diferencial del lado izquierdo de manera compacta como el Hamiltoniano \hat{H} ,

$$\hat{H} \psi_E(\vec{x}) = E \psi_E(\vec{x}) \quad (2.3)$$

Sugestivamente hemos llamado E a la constante introducida al separar la variable temporal de las espaciales. Veremos que puede ser ligada con la energía del sistema descrito por la función de onda ψ_E . Aceptemos por un momento que E es un número real. En tal caso, vemos

que la densidad de probabilidad correspondiente a la solución (2.1) es independiente del tiempo

$$|\psi(\vec{x}, t)|^2 = |\psi_E(\vec{x})|^2 \quad (2.4)$$

y por ello se dice que $\psi_E(\vec{x}, t)$ describe en este caso un *estado estacionario* del sistema.

La ecuación de continuidad

Dada la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (1.21), podemos obtener una ecuación de continuidad para la densidad de probabilidad siguiendo el habitual método de Green. Si conjugamos la ecuación (1.21), obtenemos, siendo que consideramos siempre potenciales reales,

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{x})\right) \psi^*(\vec{x}, t) = -\hbar i \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \quad (2.5)$$

O lo que es lo mismo,

$$\hat{H} \psi^*(\vec{x}, t) = -\hbar i \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \quad (2.6)$$

Ahora estudiaremos la diferencia

$$\psi^*(\vec{x}, t) \hat{H} \psi(\vec{x}, t) - \psi(\vec{x}, t) \hat{H} \psi^*(\vec{x}, t) \quad (2.7)$$

de la que obtenemos, usando las ecs.(1.21) y (2.6),

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left(\psi(\vec{x}, t) \nabla^2 \psi^*(\vec{x}, t) - \psi^*(\vec{x}, t) \nabla^2 \psi(\vec{x}, t) \right) = \hbar i \frac{\partial}{\partial t} (\psi^*(\vec{x}, t) \psi(\vec{x}, t)) \quad (2.8)$$

o lo que es lo mismo,

$$\frac{\hbar^2}{2m} \nabla \cdot \left(\psi(\vec{x}, t) \vec{\nabla} \psi^*(\vec{x}, t) - \psi^*(\vec{x}, t) \vec{\nabla} \psi(\vec{x}, t) \right) = \hbar i \frac{\partial}{\partial t} (\psi^*(\vec{x}, t) \psi(\vec{x}, t)) \quad (2.9)$$

Si llamamos

$$\vec{J}(\vec{x}, t) = \frac{\hbar}{2mi} \left(\psi^*(\vec{x}, t) \vec{\nabla} \psi(\vec{x}, t) - \psi(\vec{x}, t) \vec{\nabla} \psi^*(\vec{x}, t) \right) \quad (2.10)$$

podemos escribir (2.9) en la forma

$$\nabla \vec{J} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad (2.11)$$

donde $\rho(\vec{x}, t)$ es la densidad de probabilidad,

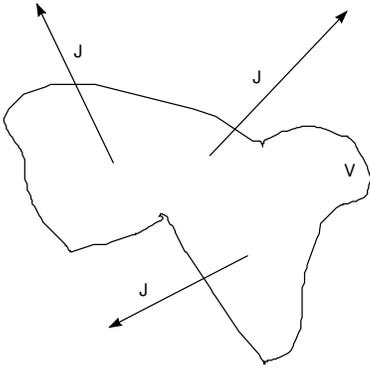
$$\rho(\vec{x}, t) = |\psi(\vec{x}, t)^* \psi(\vec{x}, t)| \quad (2.12)$$

Esta ecuación de continuidad es idéntica a la que en el electromagnetismo relaciona la densidad de carga y la corriente eléctrica. En el caso presente se trata de una densidad de probabilidad y a \vec{J} se la llama, dada esta relación, *corriente de probabilidad*.

Si integramos la ecuación (2.11) sobre un volumen \mathcal{V} tendremos

$$\frac{d}{dt} P[\mathcal{V}] = \int_{\mathcal{V}} \frac{\partial \rho}{\partial t} d^3x = - \int_{\mathcal{V}} \nabla \cdot \vec{J} d^3x = - \int_{S_{\mathcal{V}}} \vec{J} \cdot d\vec{S} \quad (2.13)$$

donde $S_{\mathcal{V}}$ es el borde de \mathcal{V} . Vemos que tiene sentido haber llamado a \vec{J} corriente de probabilidad pues de la ecuación anterior vemos que la disminución o aumento de probabilidad de encontrar a la partícula en \mathcal{V} implica un flujo de \vec{J} a través de $S_{\mathcal{V}}$:



Si \mathcal{V} es todo el espacio, $\mathcal{V} = R^3$, $P[R^3] = 1$ y el lado izquierdo de (2.13) es nulo. En cuanto al lado derecho, esto está asegurado si \vec{J} va a cero suficientemente rápido en el infinito.

Ahora estamos en condiciones de probar que cuando consideramos estados estacionarios, la constante de separación E es real. Para ello, calculemos la densidad de probabilidad para un estado estacionario:

$$\rho = |\psi_E|^2 \exp\left(-\frac{i}{\hbar}(E - E^*)t\right) \quad (2.14)$$

con lo que

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar}(E - E^*)\rho \quad (2.15)$$

Si integramos esta ecuación sobre un volumen \mathcal{V} tendremos

$$\frac{dP[\mathcal{V}]}{dt} = -\frac{i}{\hbar}(E - E^*)P[\mathcal{V}] \quad (2.16)$$

de manera que si $\mathcal{V} = R^3$ el lado izquierdo debe anularse pues $P[R^3] = 1$. Para que el lado derecho sea nulo una vez usado nuevamente que $P[R^3] = 1$, deberá cumplirse que

$$E = E^* \quad (2.17)$$

Principio de superposición y paquetes de onda

Volvamos a la solución (2.1) de la ecuación de Schrödinger,

$$\psi(\vec{x}, t) = \psi_E(\vec{x}) \exp\left(-\frac{i}{\hbar}Et\right) \quad (2.18)$$

con $\psi_E(\vec{x})$ solución de la ecuación independiente del tiempo (2.3)

$$\hat{H}\psi_E(\vec{x}) = E\psi_E(\vec{x}) \quad (2.19)$$

Esta ecuación puede tener diferentes soluciones $\psi_E(\vec{x}) = \psi_n(\vec{x})$ para distintos valores de E , E_n . Es entonces una ecuación de autovalores (E_n) y autofunciones $\psi_E(\vec{x})$ que puede tener muchas soluciones tanto para valores discretos como continuos de E_n . Esto dependerá, evidentemente, de la forma del potencial y de las condiciones de contorno.

Para simplificar la notación escribiremos (2.19) en la forma

$$\hat{H}\psi_n(\vec{x}) = E_n \psi_n(\vec{x}) \quad (2.20)$$

utilizando el subíndice n tanto para el caso discreto como para el continuo. Dado que la ecuación de Schrödinger es lineal, una superposición de soluciones es también solución por lo que podemos escribir como solución general

$$\psi(\vec{x}, t) = \sum_n c_n \psi_n(\vec{x}) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_n t\right) \quad (2.21)$$

donde c_n son coeficientes complejos que deben ser calculados de acuerdo a cuál sea la condición inicial. En relación a esto veremos más adelante cuáles son las condiciones para poder asegurar que $\{\psi_n\}$ forma una base completa en el “espacio” de las funciones de onda. Aceptando esto por ahora, podemos pensar a (2.21) como un desarrollo de Bessel-Fourier en términos de la base proporcionada por la ecuación de Schrödinger. Tomaremos entonces a las autofunciones $\{\psi_n\}$ como ortonormales,

$$\int d^3x \psi_n^*(\vec{x}) \psi_m(\vec{x}) = \delta_{nm} \quad (2.22)$$

y entonces, dada una condición inicial para el estado del sistema en $t = 0$,

$$\psi(\vec{x}, t) = \varphi(x) \quad (2.23)$$

los coeficientes c_n quedan determinados de acuerdo a la fórmula habitual

$$c_n = \int d^3x \psi_n^*(\vec{x}) \varphi(\vec{x}) \quad (2.24)$$

Llamábamos a cada estado que aparece como término de la suma (2.21) “estacionario” pues la densidad de probabilidad era independiente del tiempo. Pero es evidente que la combinación lineal completa no corresponde a un estado estacionario. Solo si $c_{n_0} \neq 0$ y $c_n = 0 \forall n \neq n_0$ el sistema se hallará en un estado estacionario con energía bien definida E_{n_0} . Conviene señalar que al estado estacionario al que corresponde el menor de los valores posibles de la energía se lo llama estado *fundamental* del sistema.

Un caso muy simple para discutir todo lo anterior es el de una partícula libre. En ese caso el potencial $V(\vec{x}) = 0$ y es fácil ver que la solución de la ecuación de Schrödinger

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{x},t) = \hbar i\frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{x},t) \quad (2.25)$$

tiene la forma

$$\psi_k(\vec{x},t) = A_k \exp\left(i\vec{k}\cdot\vec{x} - i\frac{E}{\hbar}t\right) \quad (2.26)$$

donde la energía E está ligada al “vector de onda” \vec{k} a través de la relación

$$E = \frac{\hbar^2}{2m}|\vec{k}|^2 \quad (2.27)$$

y A_k es una constante compleja arbitraria.

Confirmamos entonces que la solución de la ecuación de Schrödinger para una partícula libre de masa m corresponde a una onda plana de frecuencia angular ω ,

$$\omega = \frac{E}{\hbar} \quad (2.28)$$

impulso \vec{p}

$$\vec{p} = \hbar\vec{k} \quad (2.29)$$

frecuencia ν

$$\nu = \frac{E}{h} \quad (2.30)$$

y longitud de onda λ ,

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} \quad (2.31)$$

Es evidente que esta solución no es de cuadrado integrable puesto que

$$|\psi_k(\vec{x},t)|^2 = |A_k|^2 \quad (2.32)$$

La densidad de probabilidad es la misma en todo el espacio y su integral sobre todo el espacio diverge. Este problema se puede resolver si superponemos soluciones de onda plana con distintos impulsos,

$$\psi(\vec{x},t) = \int d^3k A(\vec{k}) \exp\left(i\vec{k}\cdot\vec{x} - i\frac{E(k)}{\hbar}t\right) \quad (2.33)$$

Hemos escrito aquí $A_k = A(\vec{k})$. La ec.(2.33) no es otra cosa que la que escribimos como (2.21) cuando los autovalores E_k son continuos. Corresponde a una solución general con norma

$$\int d^3x |\psi(\vec{x}, t)|^2 = \int d^3x d^3k d^3k' A^*(\vec{k}) A(\vec{k}') \exp\left(i\vec{k}\cdot\vec{x} - i\frac{E(k)}{\hbar}t\right) \times \exp\left(-i\vec{k}'\cdot\vec{x} + i\frac{E(k')}{\hbar}t\right) \quad (2.34)$$

La integral sobre \vec{x} se puede resolver usando la identidad

$$\int d^3x \exp\left(i(\vec{k} - \vec{k}')\cdot\vec{x}\right) = (2\pi)^3 \delta^{(3)}(\vec{k} - \vec{k}') \quad (2.35)$$

por lo que terminamos finalmente con

$$\int d^3x |\psi(\vec{x}, t)|^2 = (2\pi)^3 \int d^3k |A(k)|^2 \quad (2.36)$$

Basta entonces elegir $A(k)$ adecuadamente para tener un “paquete de ondas” de cuadrado integrable.

Por analogía con el caso clásico, se llama *velocidad de fase* v_f a la velocidad que tendría cada onda de la superposición,

$$v_f = \frac{\omega}{k} = \frac{\hbar k}{2m} \quad (2.37)$$

Podemos comparar este resultado con el que da el electromagnetismo para la velocidad de fase de una onda en un medio dispersivo con índice de refracción $n(k)$,

$$v_f^{EM} = \frac{c}{n(k)} \quad (2.38)$$

Salvo en el vacío ($n = 1$), en que todas las ondas del paquete viajan con la misma velocidad $v_f^{EM} = c$ que entonces coincide con la velocidad de grupo v_G , hay una velocidad de fase distinta para cada una. En general, algunas ondas viajan con velocidad menor que la velocidad de fase, otras con velocidad mayor y por ello es conveniente definir la velocidad de grupo que da una idea de cómo se mueve el paquete como un todo.

También para las ondas de la mecánica cuántica conviene definir una velocidad de grupo,

$$v_G = \left. \frac{d\omega}{dk} \right|_{k=k_0} = \frac{\hbar k_0}{m} = \frac{p_0}{m} \quad (2.39)$$

donde k_0 es el valor de k correspondiente al “centro” de la función $|A(k)|^2$.

En los problemas de la práctica veremos que un paquete de ondas puede siempre escribirse así:

$$\psi(\vec{x}, t) = \exp\left(i(\vec{k}_o \cdot \vec{x} - \omega_0 t)\right) M(\vec{x}, t) \quad (2.40)$$

El primer factor del lado derecho de (2.40) representa una onda plana de longitud de onda $\lambda = (2\pi)/k_0$ mientras que M modula a esta onda y la hace un “paquete”.

Valores medios

Adelantándonos a un aspecto muy importante relacionado con las cantidades que se calculan en mecánica cuántica para comparar con las medidas experimentales, describiremos aquí brevemente y de manera heurística² el cálculo de *valores medios de operadores*.

Dada la ecuación para estados estacionarios,

$$\hat{H}\psi_n(\vec{x}) = E_n\psi_n(\vec{x}) \quad (2.41)$$

vimos que era razonable asociar la energía del estado con el autovalor E_n . Multiplicando por ψ_n^* ambos miembros de (2.41) e integrando podemos escribir

$$E_n = \frac{\int d^3x \psi_n^* \hat{H} \psi_n}{\int d^3x \psi_n^* \psi_n} \quad (2.42)$$

Si como dijimos las autofunciones son tomadas normalizadas a 1, la fórmula es más sencilla:

$$E_n = \int d^3x \psi_n^* \hat{H} \psi_n \quad (2.43)$$

²Heurística: del griego $\epsilon\acute{\upsilon}\rho\acute{\iota}\sigma\chi\omega$, hallar, inventar, y *ítico*: la manera en algunas ciencias de buscar la solución de un problema mediante métodos no rigurosos, como por tanteo, reglas empíricas, etc.

Esta fórmula nos está mostrando que al menos en un estado estacionario, la energía del sistema puede calcularse como una integral que recuerda los valores medios de la Mecánica estadística y que se llama *valor medio* o *valor de expectación*, en este caso del Hamiltoniano. De hecho veremos con cuidado que en general (y no solo para estados estacionarios) el valor medio del Hamiltoniano para estados cualesquiera nos dara una idea de la energía de esos estados. Pero esto lo precisaremos mejor cuando estudiemos los postulados de la Mecánica cuántica de manera cuidadosa. Por ahora, para ir habituándonos, daremos de manera heurística una lista de valores medios de cantidades físicas que caracterizan a un estado ψ y cómo calcularlos. Supondremos que el estado ψ esta normalizado,

$$\langle \psi | \psi \rangle \equiv \int d^3x \psi^*(\vec{x}, t) \psi(\vec{x}, t) = 1 \quad (2.44)$$

Entonces, definiremos como valores medios del operador Hamiltoniano, posición e impulso correspondientes al estado $\psi(x, t)$ a las cantidades

$$\langle \hat{H} \rangle = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \equiv \int d^3x \psi^*(\vec{x}, t) \hat{H} \psi(\vec{x}, t) \quad (2.45)$$

$$\langle \hat{x} \rangle = \langle \psi | \hat{x} | \psi \rangle \equiv \int d^3x \psi^*(\vec{x}, t) \vec{x} \psi(\vec{x}, t) \quad (2.46)$$

$$\langle \hat{p} \rangle = \langle \psi | \hat{p} | \psi \rangle \equiv \int d^3x \psi^*(\vec{x}, t) \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \psi(\vec{x}, t) \quad (2.47)$$

Veremos más adelante que estos valores medios pueden entenderse en términos de la noción ordinaria de valor medio en teoría de probabilidades. Pero ya a esta altura podemos ver que estos valores medios o *valores de expectación* confirman la racionalidad de las reglas de cuantificación canónica pues establecen, vía un “principio de correspondencia”, una conexión con la física clásica. Tomemos por ejemplo el caso del valor medio de la coordenada x y derivémoslo respecto al tiempo

$$\frac{d}{dt} \langle x \rangle = \int d^3x x \frac{d}{dt} (\psi^*(\vec{x}, t) \psi(\vec{x}, t)) \quad (2.48)$$

o, usando la ecuación de continuidad (2.11)

$$\frac{d}{dt} \langle x \rangle = - \int d^3x x (\vec{\nabla} \cdot \vec{J}) = - \int d^3x \vec{\nabla} \cdot (x \vec{J}) + \int d^3x J_x \quad (2.49)$$

Usando el teorema de Gauss-Stokes y que, como vimos, el flujo de \vec{J} debe ir a cero en el infinito, se tiene

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\langle x \rangle &= \int d^3x J_x = \frac{\hbar}{2mi} \int d^3x \left(\psi^*(\vec{x}, t) \frac{d}{dx} \psi(\vec{x}, t) - \frac{d}{dx} \psi^*(\vec{x}, t) \psi(\vec{x}, t) \right) \\ &= \frac{\hbar}{mi} \int d^3x \psi^*(\vec{x}, t) \frac{d}{dx} \psi(\vec{x}, t) \end{aligned} \quad (2.50)$$

lo que permite establecer la siguiente identidad entre valores de expectación,

$$m \frac{d}{dt} \langle \vec{x} \rangle = \int d^3x \psi^*(\vec{x}, t) \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \psi(\vec{x}, t) = \langle \vec{p} \rangle \quad (2.51)$$

El lado izquierdo es simplemente la masa de la partícula por lo que llamaríamos clásicamente la velocidad de la partícula (si relacionamos a $\langle \vec{x} \rangle$ con lo que era el vector posición de la partícula en la física clásica). El lado derecho es el valor de expectación del momento o impulso \vec{p} . La relación clásica entre velocidad y momento es entonces reproducida por los valores de expectación de los operadores cuánticos asociados vía las reglas de cuantificación canónica.

Clase 3

Problemas en una dimensión espacial

Comenzaremos por estudiar la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para el caso en que el potencial solo depende de una variable espacial, $V = V(x)$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x)\right) \psi_E(\vec{x}) = E \psi_E(\vec{x}) \quad (3.1)$$

En este caso, podemos escribir la función de onda en la forma

$$\psi_E(\vec{x}) = \psi(x)\chi(y)\varphi(z) \quad (3.2)$$

y así obtener tres ecuaciones solo ligadas a través de las constantes de separación de variables,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi = e_1\psi \quad (3.3)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\chi}{dy^2} = e_2\chi \quad (3.4)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\varphi}{dz^2} = e_3\varphi \quad (3.5)$$

$$e_1 + e_2 + e_3 = E \quad (3.6)$$

Tanto (3.4) como (3.5) corresponden al movimiento de una partícula libre en las direcciones y y z respectivamente por lo que sin más podemos escribir

$$\chi_{\pm} = \exp(\pm i \sqrt{\frac{2me_2}{\hbar^2}} y) , \quad \varphi_{\pm} = \exp(\pm i \sqrt{\frac{2me_3}{\hbar^2}} z) \quad (3.7)$$

Queda entonces por resolver un problema en *una dimensión*, definido por la ecuación (3.3). Conviene definir

$$\frac{2mV(x)}{\hbar^2} = U(x) \quad , \quad \frac{2me_1}{\hbar^2} = \varepsilon \quad (3.8)$$

con lo que la ecuación de Schrödinger en una dimensión se puede escribir de manera compacta

$$\psi'' - (U(x) - \varepsilon)\psi = 0 \quad (3.9)$$

donde $\psi' = d\psi/dx$, $\psi'' = (\psi')'$. La ecuación (3.10) corresponde a un caso particular del problema de Sturm-Liouville, cuyas soluciones finitas, continuas y derivables son las que en general interesan en la mecánica cuántica. Aún para el caso en que el potencial $U(x)$ tenga “saltos” pueden obtenerse soluciones regulares. Por tratarse de una ecuación de segundo orden, para determinar completamente la solución debemos conocer ψ y ψ' en un punto (estamos pensando en términos de una dimensión espacial, en general se trata de un plano).

Las condiciones que deben satisfacer las soluciones de la ecuación de Schrödinger son de un carácter muy general. Ante todo, la función debe ser “uniforme” y continua en todo el espacio³. La condición de continuidad debe (y puede) mantenerse aún en los casos en que el potencial $V(\vec{x})$ no es continuo. En aquellas superficies en que V no sea continuo se mantiene la condición de que deben ser continuas tanto la función de onda como sus derivadas. Reescribiendo (3.9) en la forma

$$\psi'' = (U(x) - \varepsilon)\psi \quad (3.10)$$

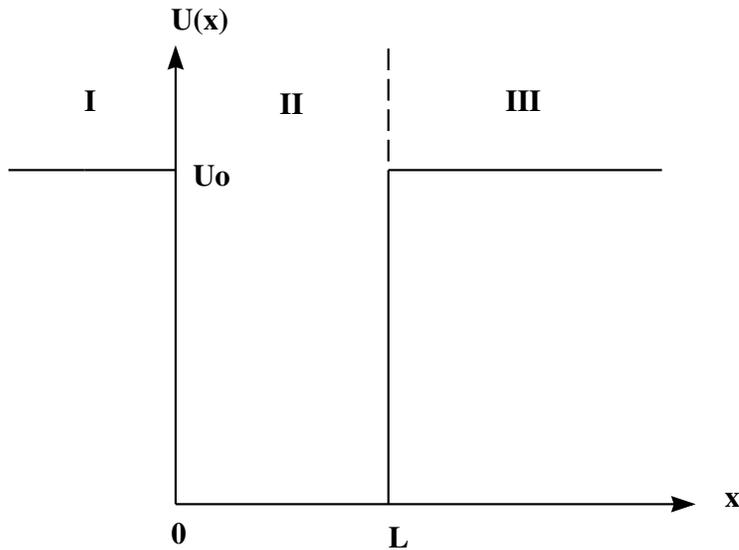
vemos que a cada discontinuidad del potencial, la función U y por consiguiente ψ'' en el lado izquierdo da un salto brusco pero la integral de ψ'' permanece constante en esos puntos. ψ' y *a fortiori* ψ son entonces funciones continuas en esos puntos.

³La práctica de permitir que las funciones puedan ser multivaluadas (multiformes) y no solo monovaluadas o uniformes se abandonó en algún momento de la primera mitad del siglo 20. Este concepto amplio de función había sido introducido por Peter Gustav Lejeune Dirichlet en 1854, quien incluía como funciones a aquellas que podían tomar más de un valor para ciertos valores de la variable independiente, una parábola “acostada”, por ejemplo. Persistió en la teoría de funciones especiales.

En muchos problemas de interés resulta que el potencial debe tomarse en alguna región del espacio como infinito para representar una situación en que esa región es *impenetrable* para la partícula. Es decir que en tal caso la función de onda debe ser cero en esa región prohibida y, por continuidad, esto impone una condición de borde nula en la frontera con la otra región. La derivada (normal) queda en este caso indeterminada: da un “salto” (en general la discontinuidad de la derivada es finita) que nos está indicando que la partícula no puede pasar a la región prohibida. Otra manera de entender esto es notando que por (3.10) la derivada logarítmica de ψ se hace infinita cuando el potencial es infinito y por ende la función de onda debe anularse. Discutiremos ahora un ejemplo típico de esta situación:

El pozo infinito

Consideremos un potencial como el de la figura



donde debemos tomar en algún momento el límite $U_0 \rightarrow \infty$. En las regiones **I** y **III**, por lo que dijimos antes, la función de onda debería, en tal límite, ser idénticamente nula. Veamos que tal cosa es consistente para la región **III**, por ejemplo. En tal región, como el potencial U_0 se

tomará al finalmente como infinito, podemos despreciar ε en la ecuación (2.3) con lo que tenemos

$$\psi_{III}'' - U_0\psi_{III} = 0 \quad (3.11)$$

cuya solución general es

$$\psi_{III}(x) = a \exp(+\sqrt{U_0} x) + b \exp(-\sqrt{U_0} x) \quad (3.12)$$

Como la región **III** se extiende hasta $x = \infty$, para tener una solución de cuadrado integrable debemos elegir $a = 0$,

$$\psi_{III}(x) = b \exp(-\sqrt{U_0} x) \quad (3.13)$$

Pero como debemos tomar el límite $U_0 \rightarrow \infty$, vemos que la solución es idénticamente nula en toda la región **III**,

$$\psi_{III}(x) = 0, \quad x > L \quad (3.14)$$

Un análisis similar en la región **I** nos lleva a concluir que

$$\psi_I(x) = 0, \quad x < 0 \quad (3.15)$$

De esta manera, solo nos resta por resolver la ecuación (2.3) en la región **II** donde el potencial es nulo,

$$\psi_{II}'' + \varepsilon\psi_{II} = 0 \quad (3.16)$$

de manera que la solución en **II** corresponde a ondas planas que viajan en direcciones opuestas,

$$\psi_{II}(x) = c \exp(+i\sqrt{\varepsilon}x) + b \exp(-i\sqrt{\varepsilon}x) \quad (3.17)$$

La continuidad de la solución implica que, dadas las soluciones (3.14) y (3.15) debe cumplirse

$$\psi_{II}(0) = \psi_{II}(L) = 0 \quad (3.18)$$

con lo que la solución (3.17) (adecuadamente normalizada) toma la forma

$$\psi_{II}(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin(\sqrt{\varepsilon_n}x) \quad (3.19)$$

con ϵ_n definido a través de la relación:

$$\epsilon_n = \frac{n^2 \pi^2}{L^2} \quad (3.20)$$

y $n = 1, 2, \dots$. Volviendo a las unidades originales, los autovalores de la energía toman la forma

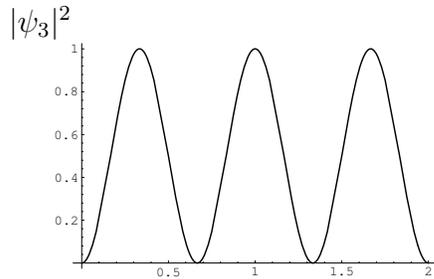
$$e_{1n} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2 \quad (3.21)$$

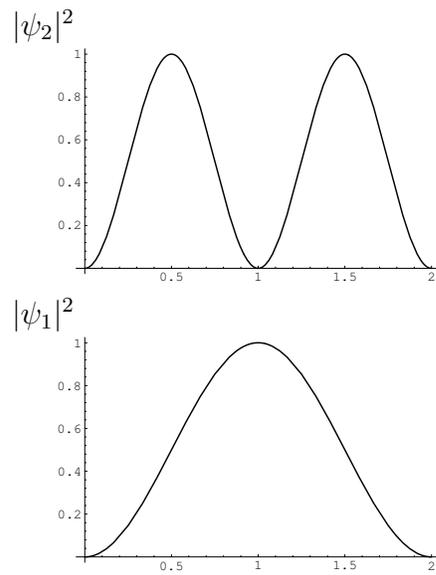
Este es el primer ejemplo en que vemos cómo la energía de una partícula resulta *cuantificada*. La razón matemática para ello es que las condiciones en los bordes $x = 0$ y $x = L$ han forzado a las autofunciones de la ecuación de Schrödinger a anularse en los extremos del pozo infinito. Ello, a su vez, ha hecho que los valores aceptables para la energía de la partícula no puedan ser cualquier número real sino que toman la forma

$$e_{1n} = Cn^2, \quad n = 1, 2, \dots \quad (3.22)$$

con $C = \hbar^2 \pi^2 / (2mL^2)$. Es importante notar que la función de onda correspondiente a cada *nivel de energía* tiene distinto número de nodos: la del estado fundamental, ($n = 1$) no tiene nodos. La del primer estado excitado tiene un nodo, la del segundo estado excitado tiene dos y así siguiendo. Como veremos en la clase siguiente esto no es una peculiaridad del caso particular que hemos estudiado sino que se encuadra dentro de lo que podemos llamar un *teorema de nodos* de la ecuación de Schrödinger.

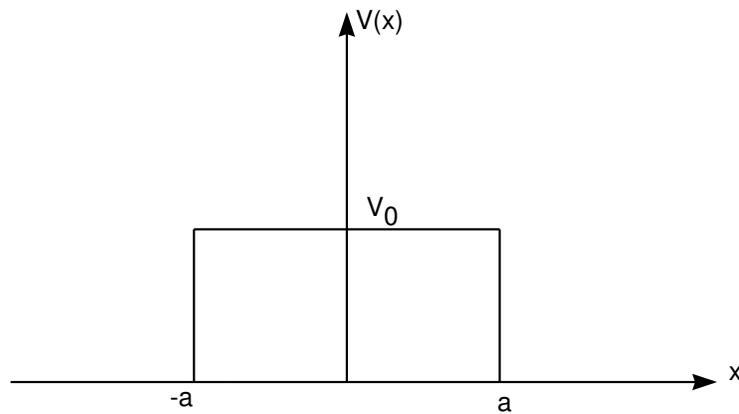
En la figura siguiente representamos $|\psi|^2$ para los primeros tres niveles de energía (tomamos $L = 2$)





Efecto Túnel

Vamos a considerar ahora el caso de una barrera de potencial como la mostrada en la figura siguiente.



Comenzamos por definir

$$\frac{2mV(x)}{\hbar^2} = U(x) \quad , \quad \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = E \quad (3.23)$$

la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo que debemos estudiar es (ver la ec.(3.10))

$$\psi'' - (U(x) - k^2)\psi = 0 \quad (3.24)$$

Llamaremos I a la región en la que $x < -a$, II a aquella en la que $-a < x < +a$ y III a aquella en la que $x > a$. Entonces, $U(x) = 0$ en las regiones I y III . y $U(x) = U_0 = 2mV_0/\hbar^2$ en la región II.

Consideraremos el caso en que la energía es menor que la altura de la barrera, $E < V_0$ (o $k^2 < U_0$). Es fácil ver que en este caso las soluciones en cada región son:

$$\psi_I(x) = A \exp(ikx) + B \exp(-ikx) \quad (3.25)$$

$$\psi_{II}(x) = C \exp(-\kappa x) + D \exp(\kappa x) \quad (3.26)$$

$$\psi_{III}(x) = F \exp(ikx) + G \exp(-ikx) \quad (3.27)$$

donde

$$\hbar k = \sqrt{2mE}, \quad \hbar \kappa = \sqrt{2m(V_0 - E)} \quad (3.28)$$

Las condiciones de contorno imponen

$$\begin{aligned} \psi_I(-a) &= \psi_{II}(-a) & \psi'_I(-a) &= \psi'_{II}(-a) \\ \psi_{II}(a) &= \psi_{III}(a) & \psi'_{II}(a) &= \psi'_{III}(a) \end{aligned} \quad (3.29)$$

Podemos expresar las relaciones lineales que resultan de (3.29) de manera matricial. Para la frontera entre I y II obtenemos:

$$\begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} (1 + \frac{i\kappa}{k}) \exp(\kappa a + ika) & (1 - \frac{i\kappa}{k}) \exp(-\kappa a + ika) \\ (1 - \frac{i\kappa}{k}) \exp(\kappa a - ika) & (1 + \frac{i\kappa}{k}) \exp(-\kappa a - ika) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix}$$

mientras que para la frontera entre II y III resulta:

$$\begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} (1 - \frac{ik}{\kappa}) \exp(\kappa a + ika) & (1 + \frac{ik}{\kappa}) \exp(\kappa a - ika) \\ (1 + \frac{ik}{\kappa}) \exp(-\kappa a + ika) & (1 - \frac{ik}{\kappa}) \exp(-\kappa a - ika) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F \\ G \end{pmatrix}$$

Podemos entonces relacionar los coeficientes en la región I con los correspondientes a la región III simplemente multiplicando matrices:

$$\begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F \\ G \end{pmatrix} \quad (3.30)$$

con

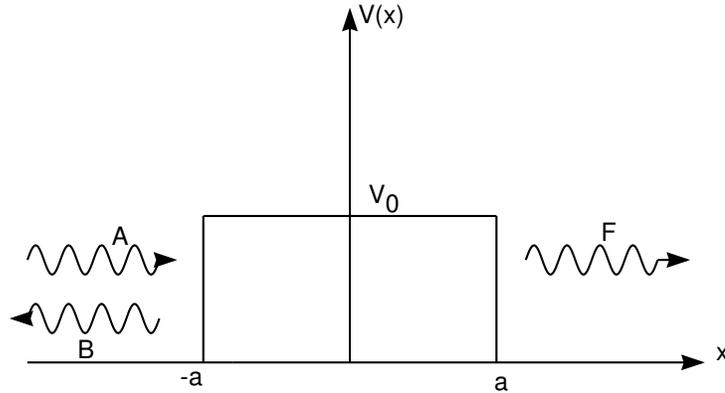
$$M_{11} = (\cosh 2\kappa a + \frac{i\epsilon}{2} \sinh 2\kappa a) \exp(2ika) = M_{22}^* \quad (3.31)$$

$$M_{12} = \frac{i\eta}{2} \sinh 2\kappa a = M_{21}^* \quad (3.32)$$

Aquí

$$\epsilon = \frac{\kappa}{k} - \frac{k}{\kappa} \quad \eta = \frac{\kappa}{k} + \frac{k}{\kappa} \quad (3.33)$$

Una solución de mucho interés corresponde al caso en que consideramos $G = 0$. Es un caso que corresponde a una onda que incide de la izquierda con amplitud A , en parte se refleja con amplitud B y en parte aparece transmitida en la derecha con amplitud F , como se representa en la figura siguiente:



Definimos los coeficiente de transmisión T y reflexión R por las expresiones

$$T = \frac{|F|^2}{|A|^2} \quad R = \frac{|B|^2}{|A|^2} \quad (3.34)$$

Es tedioso pero trivial calcular estos coeficientes usando la relación (3.30) para el caso $G = 0$. Para simplificar, consideremos el caso de

una barrera muy ancha y muy alta; en este caso $\kappa a \gg 1$ y se puede aproximar

$$\cosh 2\kappa a \approx \sinh 2\kappa a \approx \frac{1}{2} \exp(2\kappa a) \quad (3.35)$$

con lo que T toma una forma muy simple:

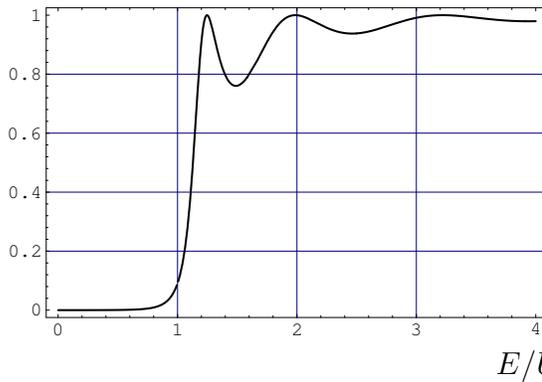
$$T \approx 16 \exp(-4\kappa a) \left(\frac{k\kappa}{k^2 + \kappa^2} \right)^2 \quad (3.36)$$

o

$$T \approx 16 \exp \left(-\sqrt{\frac{32m}{\hbar^2} (V_0 - E)a} \right) \frac{E}{V_0} \left(1 - \frac{E}{V_0} \right) \quad (3.37)$$

Análogamente podemos resolver el caso en que la energía de la partícula incidente es mayor que la altura de la barrera. No repetiremos el análisis pero representaremos en la figura que sigue el coeficiente de transmisión como función de la energía de la partícula incidente en todo el rango de energías.

T



(En la figura hemos elegido una barrera tal que $U_0 a^2 = 10$)

Utilicemos estos resultados para comparar lo que sucede con una partícula clásica y su equivalente cuántico que, vimos, corresponde a un paquete de ondas (para el que podríamos repetir el análisis que hicimos con una única onda plana). Contrariamente a lo que sucedería con la partícula clásica que, de incidir con menor energía que el alto de la barrera, rebotaría sin poder atravesarla, el paquete de ondas que representa a la partícula cuántica es en parte reflejado y en parte transmitido.

La intensidad del paquete transmitido no es nunca nula: cuando la energía crece de 0 a U_0 el coeficiente de transmisión crece regularmente hasta un valor máximo igual a $(1 + U_0 a^2)^{-1}$.

Por razones obvias a este efecto se lo llama *efecto túnel*. Cuanto más baja y más angosta es la barrera, más notable es la proporción transmitida.

Para el caso en que la energía de la partícula incidente es mayor que la altura de la barrera, la partícula clásica atraviesa la zona II (si bien es frenada por el potencial). No hay posibilidad de rebote. En cambio, en el caso cuántico, el coeficiente de reflexión no se anula lo que significa que siempre hay una parte del paquete de ondas que es reflejada. La transmisión completa solo ocurre para valores particulares de la energía, que corresponden a los ceros del $\sin(ka)$. Esto se ve fácilmente de calcular el coeficiente de transmisión en el caso en que $E > V_0$ o de prolongar analíticamente el resultado para el caso estudiado en que $E < V_0$: el signo de $E - V_0$ cambia y el seno hiperbólico deviene seno trigonométrico. Los ceros del seno son aquellos que corresponden al máximo posible del coeficiente de transmisión, $T = 1$.

Un aspecto interesante del efecto túnel concierne a su interpretación a la luz del principio de incerteza: dijimos que la indeterminación de la posición de una partícula cuántica y la de su impulso están ligadas según la relación:

$$\Delta x \Delta p \sim \hbar \quad (3.38)$$

Clásicamente no podemos encontrar a una partícula en la región II si su energía es menor que U_0 . Cuánticamente, si bien la función de onda ψ_{II} es no nula, su valor será apreciable solo si κx es apreciable, digamos $\kappa x \sim 1$. Esto quiere decir que la región Δx en que la función de onda difiere de cero es $\Delta x \sim 1/\kappa$. Entonces la relación (3.38) implica que el impulso correspondiente será $\Delta p = \hbar \kappa$. Tal impulso corresponde a una indeterminación de la energía de $\Delta E = (\hbar \kappa)^2/2m$ o, usando el valor explícito de κ ,

$$\Delta E = V_0 - E \quad (3.39)$$

Pero esto quiere decir que la indeterminación en la energía es justamente igual a la diferencia entre el valor del alto de la barrera y la energía que suponemos menor. Esto es, hablamos de efecto túnel porque la energía de la partícula es menor que la altura de la barrera pero la

indeterminación en el valor de la energía es tal que ¡No podemos afirmar si la energía no es en realidad igual a la de la barrera!

Veamos algunos números que nos permitan apreciar el orden de magnitud del efecto túnel. Consideremos primero el caso de un electrón que enfrenta una barrera de potencial como la discutida más arriba. Reemplazando el valor de la masa del electrón en la fórmula (3.28) se encuentra que $1/\kappa$, asociado al alcance de la onda del electrón toma la forma

$$\kappa^{-1} = \frac{1.96}{\sqrt{V_0 - E}} \text{ \AA} \quad (3.40)$$

Consideremos una barrera de potencial de una altura de 2 electrón voltios ($V_0 = 2 \text{ eV}$) y un ancho de 1 \AA ($2a = 1 \text{ \AA}$). Supongamos que el electrón incide sobre la barrera con una energía de 1 electrón voltio ($E = 1 \text{ eV}$). Tenemos

$$\kappa^{-1} = 1.96 \text{ \AA} \quad (3.41)$$

Vemos que el alcance de la onda asociada al electrón es del mismo orden que el ancho de la barrera por lo que es de esperar que el coeficiente de transmisión sea apreciable. Para comprobarlo, insertamos los valores numéricos apropiados en la expresión (3.37) para el coeficiente de transmisión, obteniéndose

$$T \approx 0.78, \quad (3.42)$$

lo que nos muestra que el electrón tiene 8 chances sobre 10 de atravesar la barrera.

Si en lugar de un electrón consideramos un protón, cuya masa es unos 1840 veces más grande que la electrónica, tendremos

$$\kappa^{-1} = \frac{1.96}{\sqrt{1840(V_0 - E)}} \text{ \AA} \approx \frac{4.6}{\sqrt{V_0 - E}} 10^{-2} \text{ \AA} \quad (3.43)$$

lo que nos da, para la misma barrera de 2 eV de alto y 1 \AA de ancho, para un protón con la misma energía de 1 eV,

$$T \approx 4 \times 10^{-19} \quad (3.44)$$

lo que muestra que en este caso prácticamente todo el flujo de protones es reflejado.

Terminaremos esta sección dando una definición más precisa de los coeficientes de reflexión y transmisión. Recordando la definición de corriente de probabilidad que dimos mas arriba, tendremos, para problemas en una dimensión:

$$j = \frac{\hbar}{2mi}(\psi^*\psi' - \psi\psi'^*) \quad (3.45)$$

Si calculamos esta corriente para las ondas incidente, reflejada y transmitida, tendremos:

$$j_{inc} = \frac{\hbar k}{m}|A|^2, \quad j_{ref} = \frac{\hbar k}{m}|B|^2, \quad j_{trans} = \frac{\hbar k}{m}|F|^2 \quad (3.46)$$

Tiene sentido definir los coeficientes de transmisión y reflexión en términos de estas corrientes:

$$T = \frac{j_{trans}}{j_{inc}}, \quad R = \frac{j_{ref}}{j_{inc}} \quad (3.47)$$

De (3.46) se ve que estas definiciones son equivalentes a las que hicimos en términos de la las amplitudes A , B y F . Además, utilizando la ecuación de continuidad, la definición (3.47) permite comprobar que, como era de esperar,

$$R + T = 1 \quad (3.48)$$

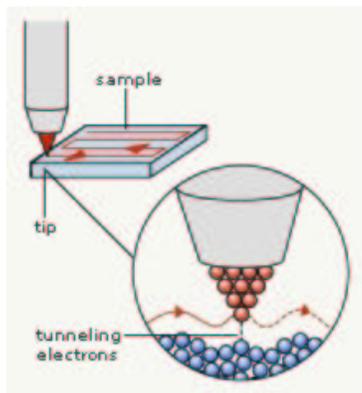
El microscopio de efecto túnel

El diseño de un microscopio no convencional que usa electrones en lugar de luz le valio a a tres físicos, dos alemanes y uno suizo, el premio Nobel del año 1986: Ernst Ruska se llevó la mitad del premio por sus estudios de óptica electrónica y el diseño del primer microscopio de electrones; Gerd Binnig y Heinrich Rohrer se repartieron la otra mitad por el diseño de un microscopio de escaneo túnel.

Todo microscopio tiene un límite de aumento que no puede ser excedido y que tiene que ver con la longitud de onda de las ondas que se usan para “iluminar” el objeto a agrandar: no se pueden distinguir detalles más pequeños que la longitud de onda utilizada. Para un microscopio convencional que use luz del espectro visible, la resolución

(distancia mínima de dos detalles distinguibles) será entonces de unos 4000 Å ($1 \text{ Å} = 10^{-8} \text{ cm}$).

El gran avance en la microscopía se produjo cuando, establecido el carácter ondulatorio de los electrones, pudieron desarrollarse técnicas para enfocar electrones usando campos magnéticos como lentes. Así, se los podía irradiar sobre objetos para luego obtener las imágenes sobre placas fluorescentes o fotográficas. Como el electrón tiene asociada una longitud de onda que depende de su energía, ésta puede ser ajustada de manera de lograr longitudes de onda mucho menores que las de la luz, de manera de tener resoluciones de, en principio, unos pocos Armstrongs. Este fue el tipo de microscopio, llamado de transmisión, que diseñó Ruska.



El microscopio de escaneo túnel difiere sustancialmente tanto del que usa luz como del de transmisión de electrones. En él, una aguja con una punta muy aguda, de un material conductor, se mueve sobre la superficie del objeto a estudiar, también conductor, estableciéndose una diferencia de potencial entre la punta y la superficie. Esta diferencia de poten-

cial establece una corriente túnel en el hueco que separa la punta de la muestra. Clásicamente, esta corriente en el hueco estaría prohibida pero como vimos, es posible a nivel cuántico. Como la corriente tiene un decaimiento exponencial con el ancho del hueco, pequeños cambios en la distancia entre la punta y la superficie inducen grandes cambios en la corriente. Para mantener a la corriente constante la distancia entre la punta y la superficie debe ser constante. Esto da una manera muy precisa de controlar la distancia proveyendo de una información topográfica de la superficie. Como la corriente se establece casi totalmente entre el electrón más exterior de la aguja, la superficie es prácticamente escaneada por un único átomo y la superficie medida átomo a átomo!

Clase 4

Propiedades generales ecuación de Schrödinger independiente del tiempo en una dimensión

Vimos que la ecuación de Schrödinger para una partícula de masa m en un potencial $V(x)$ en una dimensión espacial toma la sencilla forma

$$\psi''(x) + (\varepsilon - U(x))\psi(x) = 0 \quad (4.49)$$

donde

$$\varepsilon = \frac{2mE}{\hbar^2} \quad U(x) = \frac{2mV(x)}{\hbar^2} \quad (4.50)$$

con E la energía.

Se trata de una ecuación real por lo que es satisfecha separadamente por las partes real e imaginaria. En lo que sigue trataremos entonces solo la parte real de la función de onda ya que todas nuestras conclusiones pueden extenderse trivialmente a la parte imaginaria. Antes de comenzar el análisis del tipo de soluciones de esta ecuación, definiremos

Un estado ligado: es aquel en que la probabilidad de que las coordenadas de la partícula lleguen a tomar un valor infinito es nula. Un estado ligado es entonces uno en el que la partícula hace un movimiento finito con $\int |\psi|^2 dV < \infty$.

Si el potencial se mantiene finito en todo su dominio, la función de onda será finita. Su concavidad dependerá del signo de $U(x) - \varepsilon$. Analicemos a continuación las distintas posibilidades:

Caso I

Consideremos un potencial con un mínimo U_{min} como en la figura que sigue, y que la energía tal que $\varepsilon < U_{min}$ en todo el dominio. Por lo tanto, de (4.49) vemos que

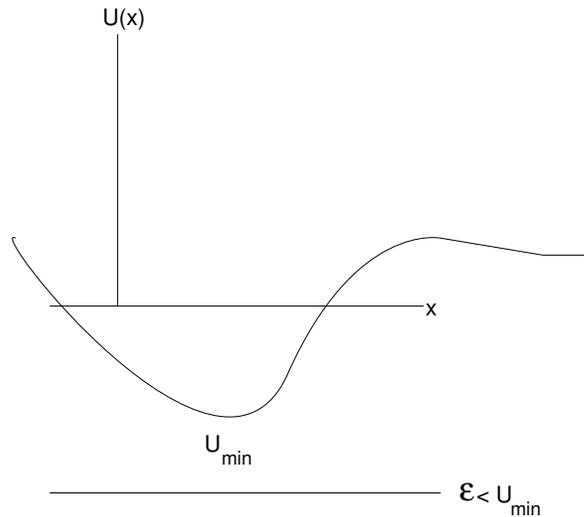
$$\frac{\psi''}{\psi} = U(x) - E > 0$$

lo que implica que si

$$\psi > 0 \Rightarrow \psi'' > 0$$

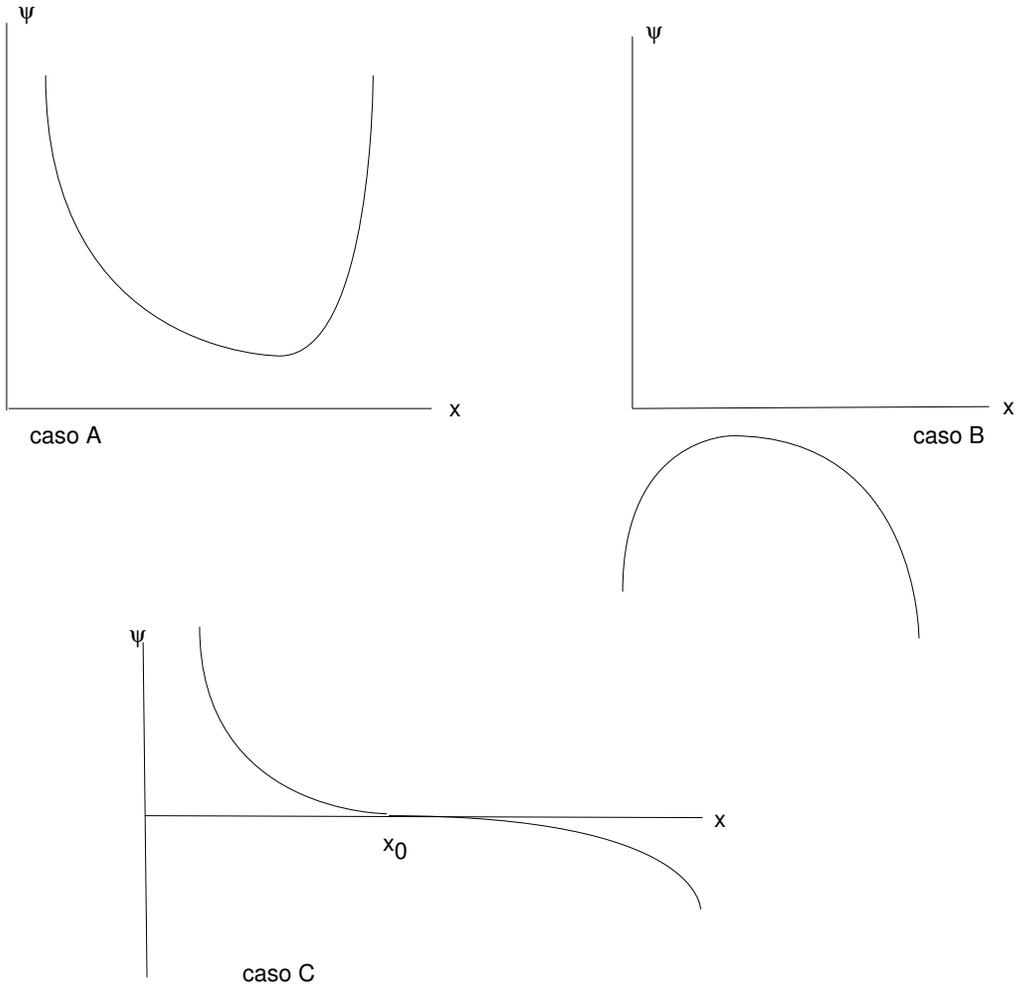
o si

$$\psi < 0 \Rightarrow \psi'' < 0$$



Las posibles formas funcionales de la función de onda son entonces las de la figura siguiente. En ella vemos que en ningún caso la función de onda va a cero en $\pm\infty$. Luego ψ no es de cuadrado integrable y la partícula descrita por tal función de onda no puede estar localizada en un lugar finito del espacio pues la probabilidad de encontrarla fuera de ese lugar es siempre infinita. En contraste con tal situación, definiremos Concluimos entonces del análisis de este Caso 1 que:

- si $\varepsilon < U_{min}(x)$ no hay estados ligados **No existen estados ligados con energía menor que el mínimo del potencial**



Aún haciendo paquetes para hacer finita a la probabilidad de encontrar a la partícula en una región finita, al pasar el tiempo la región de localización se corre al infinito. Para ver esto, consideremos el paquete

$$\psi(x, t) = \int dE C(E) \exp\left(-\frac{i}{\hbar}Et\right) \psi_E(x) \quad (4.51)$$

con $C(E)$ adecuadamente elegida para tratar de hacer converger a la probabilidad. Pero tenemos que

$$|\psi|^2 = \int dE dE' C^*(E') C(E) \exp(-\frac{i}{\hbar}(E - E')t) \psi_{E'}^*(x) \psi_E(x) \quad (4.52)$$

Si ahora promediamos en el tiempo durante un intervalo $(-T, T)$

$$|\widehat{\psi}|^2 = \frac{1}{2T} \int_{-T}^T dt |\psi|^2 \quad (4.53)$$

es fácil ver que al tomar el límite $T \rightarrow \infty$ se tiene en una región finita del espacio

$$\lim_{T \rightarrow \infty} |\widehat{\psi}|^2 = 0 \quad (4.54)$$

Caso 2, $\varepsilon > U_{min}(x)$

Caso 2a: $\varepsilon < 0$

Vemos en la figura de la página siguiente que en lo el interv(a, b), $\varepsilon > U$ y fuera de (a, b), $\varepsilon < U$. En (a, b), como $U - \varepsilon < 0$, resultando que ψ'' tiene distinto signo que ψ ,

$$\frac{\psi''}{\psi} < 0$$

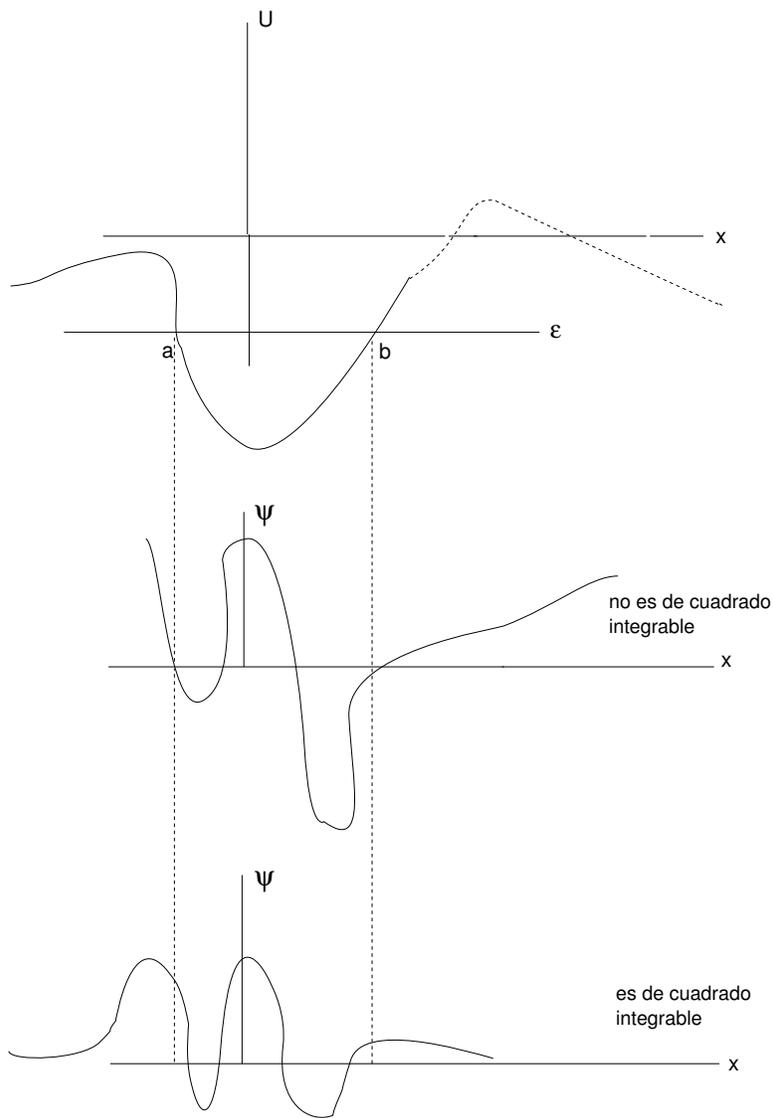
Puede suceder como en el primer ejemplo que damos en la figura en que la función de onda que cumple con tal condición resulta no ser de cuadrado integrable. Pero también podemos tener un caso en que la función de onda se acomode como en el dibujo inferior y resulte de cuadrado integrable. En tal caso tenemos un estado ligado que esta localizado en el intervalo (a, b).

Caso 2b: $\varepsilon > 0$

Dado que tenemos $U < \varepsilon$ y energía positiva, la ecuación

$$\psi'' = (U - \varepsilon)\psi$$

tiene solo soluciones oscilantes. No puede haber estados ligados.



Antes de resumir lo que hemos aprendido, reveamos lo que ya aprendimos para el caso de una partícula libre en que la ecuación es de Schrödinger se reduce a

$$\psi'' = -\epsilon\psi$$

y las soluciones son ondas planas

$$\psi = A \exp(ikx) + B \exp(-ikx)$$

con $k^2 = \varepsilon$. Dimos por sentado siempre que $\varepsilon > 0$. Si no ocurriera, k no sería real y entonces la función de onda podría estar localizada. Pero entonces estaría ligada y esto es absurdo pues es una partícula no ligada, libre. Luego la energía de una partícula libre es siempre positiva. El espectro en tal caso se extiende desde 0 hasta ∞ .

Ahora consideremos el caso en que la partícula está sometida a un potencial que va a cero en el infinito y que tiene un mínimo negativo. Si la energía $E < 0$ se trata de estados ligados y se puede mostrar que el espectro es discreto. Si el potencial fuera siempre positivo, no puede haber estados ligados en este caso aún para energías negativas. Es fácil ver que

Los autovalores del espectro discreto en una dimensión espacial son no degenerados.

Supongamos que sucediera lo contrario. Entonces para un dado problema existirían dos soluciones con la misma energía ε

$$\frac{\psi_1''}{\psi_1} = (U - \varepsilon) = \frac{\psi_2''}{\psi_2} \quad (4.55)$$

o

$$\psi_1''(x)\psi_2(x) - \psi_2''(x)\psi_1(x) = 0 \quad (4.56)$$

Integrando esta ecuación tenemos:

$$\psi_1'(x)\psi_2(x) - \psi_2'(x)\psi_1(x) = C \quad (4.57)$$

Como se trata de estados ligados, ambas funciones de onda deben anularse en el infinito por lo que la constante C debe anularse. Luego

$$\psi_1'(x)\psi_2(x) - \psi_2'(x)\psi_1(x) = 0 \Rightarrow \frac{\psi_1'}{\psi_1} = \frac{\psi_2'}{\psi_2} \quad (4.58)$$

Integrando esta igualdad se llega a que

$$\psi_1(x) = A\psi_2(x) \quad (4.59)$$

La normalización implica que $A = 1$ y las dos funciones de onda coinciden.

Teorema de los nodos: Si el potencial es acotado, la $n + 1$ -ésima autofunción del espectro discreto se anula n veces.

No daremos una demostración completa pero indicaremos cómo puede hacerse. Se comienzan por ordenar los valores de las energías del discreto:

$$\varepsilon_1 < \varepsilon_2 < \dots < \varepsilon_n < \dots$$

Para dos energías consecutivas se tiene

$$\begin{aligned}\psi_1'' + (\varepsilon_1 - U)\psi_1 &= 0 \\ \psi_2'' + (\varepsilon_2 - U)\psi_2 &= 0\end{aligned}\quad (4.60)$$

o

$$\psi_2\psi_1'' - \psi_1\psi_2'' = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)\psi_1\psi_2 \quad (4.61)$$

Integrando esta ecuación en (a, b) se tiene:

$$(\psi_2\psi_1' - \psi_1\psi_2')\Big|_a^b = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) \int_a^b dx \psi_1\psi_2 \quad (4.62)$$

Supongamos que a, b son dos nodos consecutivos de ψ_1 . Esto quiere decir que ψ_1 tiene signo definido en (a, b) y sus derivadas signo cambiado:

$$\psi_1 > 0 \text{ en } (a, b) \Rightarrow \psi_1'(a) > 0, \quad \psi_1'(b) < 0 \quad \text{Caso A}$$

$$\psi_1 < 0 \text{ en } (a, b) \Rightarrow \psi_1'(a) < 0, \quad \psi_1'(b) > 0 \quad \text{Caso B}$$

Supongamos que ψ_2 no tuviera nodos en (a, b) . Por ejemplo que fuera siempre positiva. Para el caso A tendríamos

$$\underbrace{\psi_2\psi_1'}_{<0} - \underbrace{\psi_1\psi_2'}_{>0}\Big|_a^b = \underbrace{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}_{>0} \underbrace{\int_a^b dx \psi_1\psi_2}_{>0}$$

El lado izquierdo es negativo y el lado derecho es positivo. Esto es absurdo. Luego no puede ser que ψ_2 sea siempre positiva en el intervalo entre dos nodos de ψ_1 . En algún punto debe cambiar de signo por lo que ψ_2 debe tener un nodo entre los dos nodos consecutivos de ψ_1 . El mismo análisis se puede hacer suponiendo a ψ_2 negativa en todo el intervalo y también para el caso B.

Los n_1 nodos de ψ_{n_1} dividen al intervalo $(-\infty, \infty)$ en $n_1 + 1$ zonas. En cada una de estas zonas ψ_{n_1+1} tiene un nodo. Usando inducción completa se muestra el teorema.

El oscilador armónico

En mecánica cuántica (y luego en teoría cuántica de campos), los potenciales del tipo oscilador juegan un papel central. En particular, el potencial (energía potencial) de un oscilador armónico, que puede escribirse como

$$V = \frac{1}{2}kx^2 \quad (4.63)$$

y también del anarmónico

$$V = \frac{1}{2}k(x^2 - a^2)^2 \quad (4.64)$$

Estudiaremos aquí el caso armónico en una dimensión. En física clásica, definida una frecuencia

$$\omega^2 = \frac{k}{m}$$

donde m es la masa de la partícula sometida al potencial (4.63), se ve fácilmente que el movimiento es armónico con frecuencia ω . Cuánticamente, debemos resolver la ecuación independiente del tiempo

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi''(x) + \frac{1}{2}kx^2\psi(x) = E\psi(x) \quad (4.65)$$

Una propiedad importante a la que volveremos más adelante tiene que ver con que el potencial es una función par de x . En general, cuando $V(x) = V(-x)$, si $\varphi(x)$ es una solución $\varphi(-x)$ también lo es y por lo tanto las combinaciones pares e impares,

$$\begin{aligned} \psi_p(x) &= \frac{1}{2}(\varphi(x) + \varphi(-x)) \\ \psi_i(x) &= \frac{1}{2}(\varphi(x) - \varphi(-x)) \end{aligned} \quad (4.66)$$

también lo son. Se habla de estados de paridad par e impar y para construir soluciones de la ecuación de Schrödinger es claro que uno se puede restringir a las que son pares y a las que son impares.

Para resolver la ecuación de Schrödinger para el oscilador conviene definir

$$u = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x \quad (4.67)$$

y proponer una solución de la forma

$$\psi = \exp\left(-\frac{u^2}{2}\right)\chi(u) \quad (4.68)$$

de manera que la ecuación a resolver es ahora

$$\chi''(u) + 2\lambda\chi(u) - 2u\chi'(u) = 0 \quad (4.69)$$

con

$$2\lambda = \frac{2E}{\hbar\omega} - 1 \quad (4.70)$$

Consideremos un desarrollo en serie con solo potencias positivas (lo que asegura una solución regular en el origen)

$$\chi = \sum_{n=0}^{\infty} a_n u^n \quad (4.71)$$

La relación de recurrencia que resulta de reemplazar (4.71) en (4.69) es:

$$a_{n+2} = 2 \frac{(n-\lambda)}{(n+1)(n+2)} a_n, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (4.72)$$

Quedan dos coeficientes indeterminados, a_0 y a_1 , como corresponde a una ecuación de segundo orden. Estudiemos el comportamiento de los coeficientes para n grande. Se tiene

$$\frac{a_{n+2}}{a_n} \sim \frac{2}{n}, \quad n \gg 1 \quad (4.73)$$

Pero este es justamente el comportamiento de los coeficientes b_n del desarrollo en serie de $\exp(u^2)$:

$$\exp(u^2) = \sum_{n=0}^{\infty} b_n u^n, \quad b_n \sim \frac{2}{n} \text{ si } n \gg 1 \quad (4.74)$$

Son los coeficientes con $n \gg 1$ los que dominan a grandes distancias por lo que de ser la solución del oscilador armónico una serie infinita se tendría:

$$\psi \sim \exp\left(\frac{u^2}{2}\right) \text{ cuando } u \rightarrow \infty \quad (4.75)$$

Este comportamiento no es aceptable por lo que la serie (4.71) deberá cortarse para algún valor de n . La solución no será entonces una serie infinita sino un polinomio; pero esto implica

$$n = \lambda$$

o

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \quad (4.76)$$

Vemos que tenemos un espectro discreto, con niveles igualmente espaciados,

$$E_{n+1} - E_n = \hbar\omega$$

siendo la energía del estado fundamental

$$E_0 = \frac{\hbar\omega}{2} \quad (4.77)$$

Debe remarcarse que, clásicamente, el estado de energía más baja corresponde al caso en que la partícula se encuentra en reposo ($p = 0$) en $x = 0$. Pero en mecánica cuántica no podemos asegurar con certeza absoluta tal impulso y tal posición pues:

$$\Delta x \Delta p \sim \hbar \quad (4.78)$$

No podemos entonces afirmar, en el marco de la mecánica cuántica, que la energía de la partícula sea más baja que \bar{E} ,

$$\bar{E} = \frac{\Delta p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}\Delta x^2 \quad (4.79)$$

Usando (4.78) podemos poner todo en términos de Δp ,

$$\bar{E} = \frac{\Delta p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} \frac{\hbar^2}{\Delta p^2} \quad (4.80)$$

Busquemos el mínimo valor posible de \bar{E} como función de Δp :

$$\frac{\partial \bar{E}}{\partial \Delta p} = 0 \Rightarrow \Delta p^2 = m\omega\hbar \quad (4.81)$$

Con esto, el mínimo de \bar{E} deviene

$$\bar{E}_{min} \simeq \hbar\omega \quad (4.82)$$

que es un valor del orden del nivel de energía más bajo que encontramos resolviendo la ecuación de Schrödinger. Los polinomios solución de la ecuación diferencial habían sido estudiados en la segunda mitad del siglo 19 por los matemáticos Pafnuty Chebychev y Charles Hermite⁴ y se llaman polinomios de Hermite. Como es costumbre, los anotaremos H_n . Si escribimos la solución en la forma

$$\psi_n(x) = C_n \exp\left(-\frac{m\omega^2}{2\hbar}x^2\right) H_n\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x\right) \quad (4.83)$$

con C_n una normalización adecuada, tendremos

$$\begin{aligned} H_{2k}(u) &= (-1)^k \frac{(2k)!}{k!} v_1(u) \\ H_{2k+1}(u) &= (-1)^k \frac{2(2k+1)!}{k!} v_2(u) \end{aligned} \quad (4.84)$$

Terminamos dando una lista de algunos polinomios de Hermite:

$$\begin{aligned} H_0(u) &= 1 & H_3(u) &= -12u + 8u^3 \\ H_1(u) &= 2u & H_4(u) &= 12 - 48u^2 + 16u^4 \\ H_2(u) &= -2 + 4u^2 & H_5(u) &= 120u - 160u^3 + 32u^5 \end{aligned} \quad (4.85)$$

Conociendo los polinomios de Hermite, podemos construir las funciones de onda de la partícula de masa m sometida a un potencial de oscilador armónico, utilizando la formula (4.68),

$$\psi_n(u) = C_n \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2\right) H_n\left(\frac{m\omega}{\hbar}x^2\right) \quad (4.86)$$

⁴Notablemente, ambos matemáticos, uno ruso (1821-1894) y el otro francés (1822-1901) tenían problemas de renquera. Esto hizo que el ruso no pudiera jugar demasiado con otros niños de su edad y se concentrara, desde la infancia, en las matemáticas. Y que el francés no fuera aceptado como alumno en la prestigiosa Ecole Polytechnique, a la que solo pudo volver como profesor.

con C_n una adecuada constante de normalización. Por ejemplo, tendremos

$$\begin{aligned}\psi_0(x) &= \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2\right) \\ \psi_1(x) &= \left(\frac{4}{\pi}\left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^3\right)^{1/4} x \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2\right) \\ \psi_2(x) &= \left(\frac{m\omega}{4\pi\hbar}\right)^{1/4} \left(2\frac{m\omega}{\hbar}x^2 - 1\right) \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2\right)\end{aligned}\quad (4.87)$$

Apéndice: el oscilador clásico en una dimensión

Cuando una partícula de masa m que se mueve en una sola dimensión espacial está sometida a una fuerza proporcional y opuesta a su desplazamiento⁵,

$$F = -kx \quad (4.88)$$

⁵Esta forma funcional fue propuesta por quien es considerado el Leonardo de los británicos, Robert Hooke, físico contemporáneo de Isaac Newton. Hooke fue quien acuñó la palabra “célula” para el constituyente de los seres vivos, diseñó el Observatorio de Greenwich y concibió otras importantes obras arquitectónicas. Como temía que otros pudieran apoderarse de sus descubrimientos en las más diversas ramas del conocimiento, utilizaba anagramas para publicar sus descubrimientos. A la ley del resorte Hooke la publicó en su obra *Helioscopes* en 1676 en forma de un hoy famoso anagrama,

ceiinossttuv

Reveló su contenido solo un par de años más tarde en otra obra, *De Potentia Bestitutiva*, o *Of Spring*. El anagrama original significaba

Ut Pondus sic Tensio

como el peso, así la tensión

pero en lenguaje más moderno se lo describa como

Ut tensio sic vis

Como la extensión, así la fuerza

No existe imagen de cómo era Hooke porque Newton, con quien tuvo innumerables disputas científicas, se ocupó que nada quedara de él a su muerte. Cuando presidía la Royal Society, Newton logró que el único cuadro de Hooke se “perdiera” en una mudanza de sede... Entre esas disputas se cuenta una sobre la paternidad de la ley de gravitación, otra sobre óptica -Newton pensaba que los colores se combinaban para formar la luz, Hooke que los colores eran una distorsión de la luz... Se reconciliaron epistolarmente varias veces (fue en una de esas cartas que Newton escribió su famosa frase “If I have seen further it is by standing on ye shoulders of Giants.”. Pero la el enfrentamiento solo terminó con la muerte de Hooke.

la segunda ley de Newton toma la forma

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -kx \quad (4.89)$$

cuyas soluciones son

$$x(t) = A \cos(\omega t) + B \sin(\omega t) \quad (4.90)$$

con

$$\omega^2 = \frac{k}{m} \quad (4.91)$$

La energía potencial asociada con la fuerza (4.88) es

$$V(x) = \frac{1}{2} kx^2 \quad (4.92)$$

Clase 5

La aproximación semiclásica

Discutiremos en esta clase una manera aproximada de resolver la ecuación de Schrödinger que, originada en ideas de Lord Raleigh (1912) fue aplicada a la mecánica cuántica por H. Jeffreys y desarrollada independientemente por L. Brillouin, H. Kramers y G. Wentzel, por lo que el método se conoce a veces como *método BKW* (o alternativamente *WKB* o *KBW* si la nacionalidad de quien usa el nombre no es francesa como la de Marcel Louis Brillouin sino alemana como la de Gregor Wentzel u holandesa como la de Hendrik Kramers). Para evitar tales problemas la llamaremos *aproximación semiclásica* pues, como veremos, el método consiste en ir mejorando la aproximación con términos de un desarrollo en serie en potencias de \hbar . Vimos que el límite de $\hbar \rightarrow 0$ correspondía al límite clásico por lo que incluir los términos siguientes en un desarrollo en potencias de \hbar realmente corresponde a hacer una aproximación semiclásica.

Consideremos la ecuación de Schrödinger en una dimensión espacial,

$$\psi'' + (\varepsilon - U)\psi = 0 \quad (5.93)$$

donde como siempre hemos escrito

$$\varepsilon = \frac{2mE}{\hbar^2}, \quad U = \frac{2mV}{\hbar^2} \quad (5.94)$$

Si $U \approx \tilde{U} = \text{constante}$, sería razonable aproximar ψ por el exponencial

$$\psi(x) = \exp(\pm i\sqrt{\varepsilon - \tilde{U}}x) \quad (5.95)$$

que daría la solución exacta en el caso en que el potencial fuera exactamente constante. Por ello, para potenciales que no varían demasiado, es natural hacer el cambio de variables

$$\psi(x) = \exp(iu(x)) \quad (5.96)$$

La ecuación a resolver ahora es

$$iu''(x) - u'^2(x) + k^2(x) = 0 \quad (5.97)$$

con $k(x)$ una función que para potencial constante deviene el número de onda introducido al estudiar ondas planas,

$$k^2(x) = \varepsilon - U(x) \quad (5.98)$$

Según sea la relación entre la energía y el potencial escribiremos

$$k(x) = \sqrt{\varepsilon - U} \quad \text{si } \varepsilon > U \quad (5.99)$$

$$k(x) = i\sqrt{U - \varepsilon} \quad \text{si } \varepsilon < U \quad (5.100)$$

Podría pensarse que el hecho de haber pasado de la ecuación lineal de Schrödinger para ψ a la ecuación no lineal (5.97) para $u(x)$ ha complicado el problema pero justamente es la no linealidad la que nos permitirá desarrollar un método de aproximación muy efectivo. En efecto, notemos que si el potencial fuera constante $u = kx$ por lo que $u'' = 0$ de manera que para potenciales “suaves” podemos escribir en primera aproximación $u_0''(x) = 0$ con lo que la ecuación a resolver resulta

$$u_0'(x) = \pm k(x) \quad (5.101)$$

o

$$u_0(x) = \pm \int^x dy k(y) + C_0 \quad (5.102)$$

Ahora podemos mejorar la aproximación tratando de calcular una solución $u_1(x)$ utilizando para $u''(x)$ en (5.97) el valor correspondiente a la solución u_0 :

$$u_1''(x) = k^2(x) + iu_0''(x) = k^2(x) \pm ik'(x) \quad (5.103)$$

Fácilmente obtenemos que

$$u_1(x) = \pm \int^x dy \sqrt{k^2(x) \pm ik'(x)} + C_1 \quad (5.104)$$

Ya a esta altura podemos poner en términos más precisos la condiciones de validez de la aproximación. Comparando u_0 y u_1 vemos que la aproximación será válida si

$$|k'| \ll |k^2| \quad (5.105)$$

Pero es fácil ver que

$$k'(x) = -\frac{m}{\hbar^2 k} V'(x) = \frac{mF}{\hbar p} \quad (5.106)$$

con $p = \hbar k$. Con esto, la condición (5.105) deviene

$$\frac{\hbar m F}{p^3} \ll 1 \quad (5.107)$$

O sea que la aproximación es válida para impulsos $|p|$ grandes. En las regiones en que el impulso es pequeño (por ejemplo en los *puntos de retorno* de un potencial), la aproximación deja de ser buena. Si asociamos una longitud de onda λ a la partícula de masa m con número de onda k , $k = 2\pi/\lambda$, vemos que la condición (5.105), que se puede escribir como

$$\left| \left(\frac{1}{k} \right)' \right| \ll 1 \quad (5.108)$$

implica

$$\left| \frac{d\lambda}{dx} \right| \ll 2\pi \quad (5.109)$$

o sea que la aplicabilidad del método semiclásico también puede verse como dependiendo de que no haya cambios apreciables en la escala de la longitud de onda de la partícula. Volviendo a (5.104), podemos escribir

$$u_1(x) = \pm \int^x dy k(x) \sqrt{1 \pm i \frac{k'(x)}{k^2(x)}} + C_1 \quad (5.110)$$

Ahora, si (5.105) es válida, podemos desarrollar la raíz cuadrada y obtenemos

$$u_1(x) = \pm \int^x dyk(y) + \frac{i}{2} \log k + C_1 \quad (5.111)$$

Con esto, la solución aproximada de la ecuación de Schrödinger se escribe a este orden

$$\psi(x) = C_+ \frac{1}{\sqrt{k}} \exp(+i \int^x dyk(y)) + C_- \frac{1}{\sqrt{k}} \exp(-i \int^x dyk(y)) \quad (5.112)$$

A esta altura podemos recuperar las \hbar y escribir

$$\psi(x) = C_+ \frac{1}{\sqrt{p}} \exp(+\frac{i}{\hbar} \int^x dyp(y)) + C_- \frac{1}{\sqrt{p}} \exp(-\frac{i}{\hbar} \int^x dyp(y)) \quad (5.113)$$

donde $p(x)$ está definido como siempre según

$$\frac{p(x)^2}{2m} = E - V(x) \quad (5.114)$$

Lo primero que podemos notar de la solución (5.113) es que $|\psi|^2 \propto 1/p$. Si pensamos que a nivel clásico el tiempo dt en que podemos encontrar a la partícula clásica en la región dx es $dt \propto (1/p)dx$ resulta razonable que la densidad de probabilidad de encontrar a la partícula cuántica en la región dx obedezca la misma relación, $|\psi|^2 dx \propto (1/p)dx$. También podemos señalar que dado que el Lagrangiano clásico de una partícula con impulso p y Hamiltoniano H es

$$L = p\dot{x} - H \quad (5.115)$$

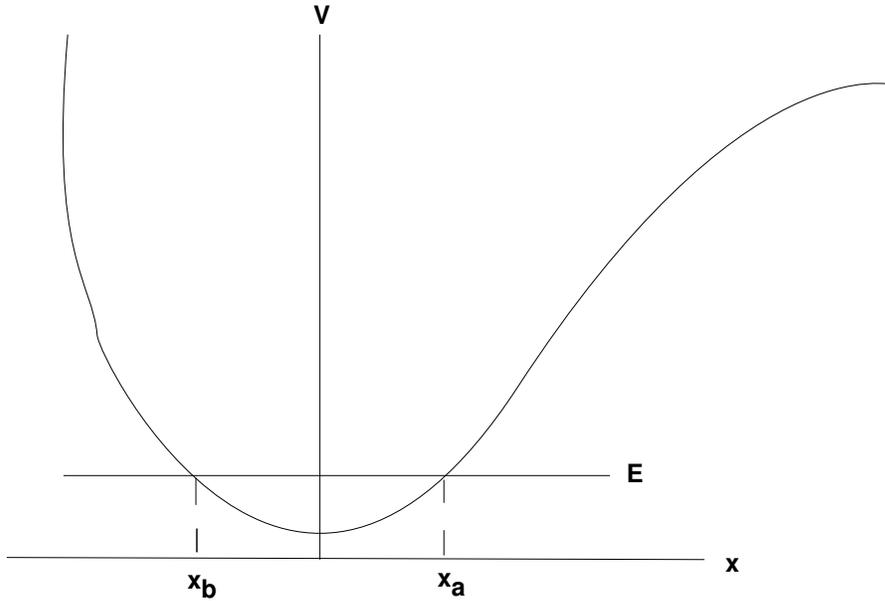
resulta, de integrar sobre t , una acción de la forma

$$S = \int p dx - Et \quad (5.116)$$

Vemos entonces que los argumentos en los exponenciales de la solución (5.113), que es una solución independiente del tiempo, corresponden a la parte independiente del tiempo de la acción de la partícula por lo que nuevamente nos encontramos para la función de onda dependiente del tiempo con la fórmula propuesta por Dirac

$$\psi \sim A \exp(\frac{i}{\hbar} S) \quad (5.117)$$

Consideremos un potencial como el de la figura.



A la derecha de x_a (como a la izquierda de x_b) no hay movimiento clásico posible por ser la energía de la partícula menor que el potencial. Cuánticamente, la función de onda es, para $x > x_a$

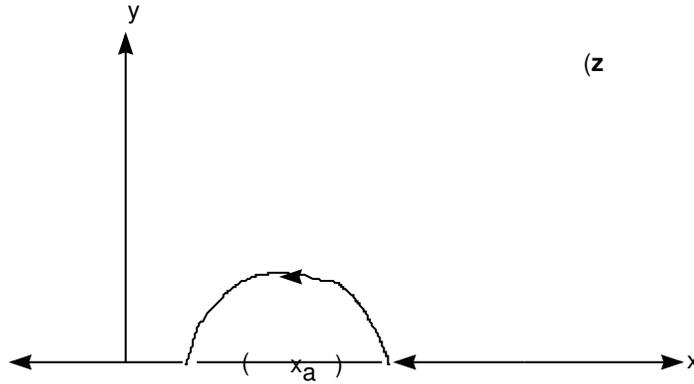
$$\psi_d = \frac{C_d}{2\sqrt{|p|}} \exp\left(-\frac{1}{\hbar} \int_{x_a}^x dy |p(y)|\right) \quad (5.118)$$

(Hemos seleccionado la solución que se anula para $x \rightarrow \infty$) En el intervalo (x_b, x_a) tenemos en cambio soluciones oscilantes

$$\psi = \frac{C_+}{\sqrt{p}} \exp\left(+\frac{i}{\hbar} \int_{x_a}^x dy p(y)\right) + \frac{C_-}{\sqrt{p}} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{x_a}^x dy p(y)\right) \quad (5.119)$$

Ahora necesitamos una manera de conectar el coeficiente C_d en la región $x > x_a$ con los coeficientes C_{\pm} en el intervalo (x_b, x_a) . Con ello, junto al equivalente en la región $x < x_b$ podremos conectar los coeficientes a la izquierda y derecha del potencial, como hicimos por ejemplo en el caso de la barrera cuadrada de potencial. Pero tal conexión enfrenta el problema de que la región en que $x \sim x_a$ corresponde a los puntos de

retorno del potencial, aquellos en los que p es muy pequeño y donde por ende la aproximación semiclásica deviene mala. Para evitarlo, podemos en lugar de utilizar la variable real x , trabajar con una variable compleja z de manera que al acercarnos a la region “prohibida” en el entorno de x_a , un camino adecuado nos permita mantenernos en la zona de validez de la aproximación. Consideremos por ejemplo el camino por el semiplano superior elegido en la figura siguiente:



Reescribamos explícitamente la solución a la derecha de x_a :

$$\psi_d = \frac{C_d}{2[2m(V-E)]^{\frac{1}{4}}} \exp\left(-\frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \int_{x_a}^x dy \sqrt{V(y)-E}\right) \quad (5.120)$$

Al pasar al lado izquierdo por el contorno de la figura, caeremos en el exponencial negativo de la solución válida en el intervalo (x_b, x_a) . En efecto, tenemos

$$\exp(\pm iz) = \exp(\pm ix) \exp(\mp y) \quad (5.121)$$

y luego, en el semiplano superior ($y > 0$), el exponencial oscilante positivo correspondería al exponencial real decreciente en y , que es dominado por el creciente en y , correspondiente al oscilante negativo. Ahora bien, al pasar de derecha a izquierda por el semiplano superior la diferencia $V - E$ cambia de signo ganando una fase π . Ello implica que la raíz cuarta en el denominador gana una fase de $\pi/4$ mientras que los límites de la integral pueden ser cambiados pues $x - x_a$ también

cambia de signo. Poniendo todo esto junto vemos que por continuidad, los coeficientes C_- y C_d deben estar relacionados según

$$C_- = \frac{C_d}{2} \exp\left(\frac{-i\pi}{4}\right) \quad (5.122)$$

Un análisis similar pero eligiendo un camino por el semiplano inferior nos hubiera permitido relacionar a C_d con C_+ a través de una fórmula análoga

$$C_+ = \frac{C_d}{2} \exp\left(\frac{i\pi}{4}\right) \quad (5.123)$$

Con todo esto podemos escribir a la solución en el intervalo (x_b, x_a) en términos de la constante C_d en la forma

$$\psi(x) = \frac{C_d}{\sqrt{p}} \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_{x_a}^x dy p(y) + \frac{\pi}{4}\right) = \frac{C_d}{\sqrt{p}} \sin\left(\frac{1}{\hbar} \int_x^{x_a} dy p(y) + \frac{\pi}{4}\right) \quad (5.124)$$

Un análisis similar pero en la región $x < x_b$ nos hubiera llevado a que el coeficiente C_i de la solución a la izquierda de x_b ,

$$\psi_i = \frac{C_i}{2\sqrt{|p|}} \exp\left(\frac{1}{\hbar} \int_x^{x_b} dy |p(y)|\right) \quad (5.125)$$

se relaciona con C_{\pm} de manera que la solución (5.124) escribirse:

$$\psi(x) = \frac{C_i}{\sqrt{p}} \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_x^{x_b} dy p(y) + \frac{\pi}{4}\right) = \frac{C_i}{\sqrt{p}} \sin\left(\frac{1}{\hbar} \int_{x_b}^x dy p(y) + \frac{\pi}{4}\right) \quad (5.126)$$

Clase 6

La aproximación BKW es una aproximación sémiclásica

Vimos que para problemas en una dimensión espacial, la ecuación de Schrodinger independiente del tiempo

$$\psi'' + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V(x))\psi = 0 \quad (6.127)$$

podía resolverse de manera aproximada usando un método iterativo, el método semiclásico o método BKW. Para ello se escribía a la función de onda en la forma

$$\psi = \exp(iu(x)) \quad (6.128)$$

de manera de pasar a una ecuación no lineal para $u(x)$

$$iu''(x) - u'^2(x) + \frac{1}{\hbar^2}p^2(x) = 0 \quad (6.129)$$

Hemos llamado p^2 a la diferencia entre la energía total y la energía potencial con el factor adecuado como para poder interpretar a p como la cantidad de movimiento en el límite clásico ($\hbar \rightarrow 0$):

$$p^2(x) = 2m(E - V(x)) \quad (6.130)$$

Partiendo de una aproximación en la que se despreciaba a u'' (potenciales con cambios “suaves”) fuimos obteniendo (cuando obtuvimos las fórmulas, trabajábamos en términos de $k(x)$, ligado a $p(x)$ por la

relación $p = \hbar k$),

$$\begin{aligned}
 u_0 &= \pm \frac{1}{\hbar} \int^x p(y) dy + C_0 \\
 u_1 &= \pm \int^x \sqrt{\frac{1}{\hbar^2} p^2 \pm \frac{i}{\hbar} p'} + C_1 \\
 &= \pm \frac{1}{\hbar} \int^x p(y) dy + \frac{i}{2} \log p + C_1 \\
 u_2 &= \dots
 \end{aligned} \tag{6.131}$$

Es fácil ver que estas iteraciones corresponden a un desarrollo en potencias de \hbar . En efecto, si escribimos

$$u(x) = \frac{\sigma(x)}{\hbar} \tag{6.132}$$

la ecuación (6.127) deviene

$$i\hbar\sigma''(x) - \sigma'^2(x) + p^2(x) = 0 \tag{6.133}$$

de manera que la aproximación más grosera que consistía en despreciar el término con la derivada segunda corresponde a despreciar el término que tiene un factor de \hbar . Luego, si pensamos en un desarrollo en serie de potencias de \hbar ,

$$\sigma(x) = \sigma_0(x) + \hbar\sigma_1(x) + \hbar^2\sigma_2(x) + \dots \tag{6.134}$$

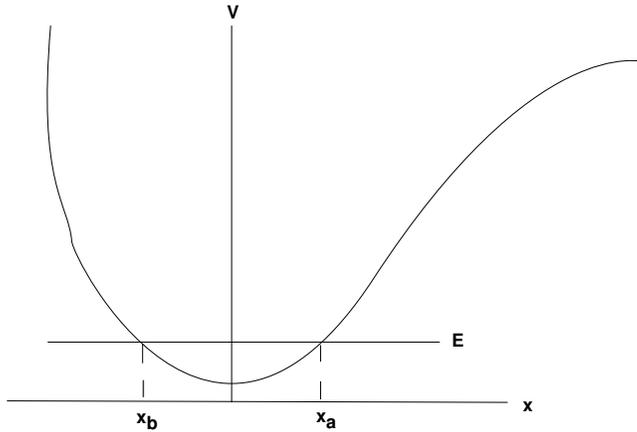
obtendremos, al insertar (6.134) en (6.133) y comparar potencias de \hbar , un resultado idéntico al que resulta de (6.131)

$$\begin{aligned}
 \sigma_0 &= \int^x p(y) dy \\
 \sigma_1 &= \frac{i}{2} \log p \\
 \sigma_2 &= \dots
 \end{aligned} \tag{6.135}$$

Podemos entonces ver a la aproximación BKW como al resultado de considerar orden a orden de un desarrollo en potencias de \hbar , la constante que permite estudiar el límite clásico haciendo $\hbar \rightarrow 0$. Es decir que el incorporar correcciones en esta aproximación es estar incorporando correcciones en una aproximación semiclásica.

Regla de Bohr-Sommerfeld

En un pozo de potencial como el que tratamos en la clase pasada,



el de una partícula que se mueve entre x_a y x_b con energía E , según las leyes de la mecánica clásica el movimiento es periódico, con período T dado por

$$T = 2 \int_{t_b}^{t_a} dt = 2 \int_{x_b}^{x_a} \frac{dx}{v} = 2m \int_{x_b}^{x_a} \frac{dx}{p} \quad (6.136)$$

¿Qué sucede con el movimiento de la partícula según las leyes de la mecánica cuántica? Vimos que a la solución en la región (x_b, x_a) la podíamos escribir de dos maneras: en términos del coeficiente C_i , a la izquierda de x_b (ver fórmula (5.34))

$$\psi(x) = \frac{C_i}{\sqrt{p}} \sin \left(\frac{1}{\hbar} \int_{x_b}^x dy p(y) + \frac{\pi}{4} \right) \quad (6.137)$$

o en términos de C_d , a la derecha de x_a (ver fórmula (5.34)):

$$\psi(x) = \frac{C_d}{\sqrt{p}} \sin \left(\frac{1}{\hbar} \int_x^{x_a} dy p(y) + \frac{\pi}{4} \right) \quad (6.138)$$

Para que ambas soluciones sean consistentes la suma de las fases que aparecen en ambos senos debe ser un múltiplo de π . Esto implica

$$\frac{1}{\hbar} \int_{x_b}^{x_a} p dx + \frac{\pi}{2} = k\pi \quad k = 1, 2, \dots \quad (6.139)$$

(Nótese que $k = 0$ está excluido pues p es semidefinido positivo en el intervalo (x_b, x_a)).

Escribiendo $k = n + 1$, tenemos

$$\frac{1}{\hbar} \int_{x_b}^{x_a} p dx = (n + \frac{1}{2})\pi \quad n = 0, 1, \dots \quad (6.140)$$

(Además debe cumplirse la relación $C_i = (-1)^n C_d$). Si ahora consideramos el movimiento en que la partícula va de x_b a x_a para luego regresar a x_b tendremos

$$\oint p dx = 2(n + \frac{1}{2})\hbar\pi \quad n = 0, 1, \dots \quad (6.141)$$

o en términos de $h = 2\pi\hbar$,

$$\oint p dx = (n + \frac{1}{2})h \quad n = 0, 1, \dots \quad (6.142)$$

Así fue como escribieron esta relación N. Bohr y A. Sommerfeld y por ello se la conoce como *regla de cuantificación de Bohr-Sommerfeld*. Fue derivada de manera heurística por estos autores en los inicios de la mecánica cuántica, en el contexto de la llamada “antigua” mecánica cuántica; permite determinar, en aproximación semiclásica, los estados estacionarios de la partícula. Cuando Heisenberg concibió en 1925, mientras trataba de curarse de su fiebre alérgica en la isla de Helgoland, su trabajo fundacional de la “nueva” mecánica cuántica, comenzó por reemplazar esta fórmula semiclásica heurística por una obtenida a partir de datos empíricos, llamada “regla de suma de Thomas-Kuhn”.

Es fácil ver que el entero n en (6.142) es igual al número de ceros de la función de onda y luego da el número de orden del estado estacionario en cuestión. En efecto, la fase de (6.137) pasa de $\pi/4$ en $x = x_b$ a $\pi/4 + (n + 1/2)\pi = (n + 3/4)\pi$ en $x = x_a$. O sea que el seno se anula n veces en ese intervalo, de acuerdo con lo que aprendimos con el número de nodos de la función de onda del n -ésimo estado estacionario.

La integral $\oint p dx$ lleva el nombre de integral de acción y puede extenderse a cualquier movimiento periódico, apareciendo en ese caso las variables adecuadas y sus momentos conjugados, entrando en juego tantos enteros como coordenadas fueran necesarias.

Notemos finalmente que el área de la curva en el plano (x, p) crece en h al pasar de un estado estacionario al siguiente. Luego podemos concluir que “cada estado estacionario ocupa un área h en el espacio de fases”.

Formalismo general de la mecánica cuántica

Comenzaremos ahora una nueva presentación de la mecánica cuántica en base a postulados más precisos que los que dimos al comenzar el curso, que introducen

- los objetos básicos
- su interpretación física
- las ecuaciones fundamentales que obedecen

Enunciaremos primero postulados **a tiempo fijo** para luego estudiar la **evolución temporal** del sistema cuántico. Finalmente daremos **las reglas de cuantificación canónica** que nos permitirán hacer contacto con las cantidades físicas que aprendimos a medir en la mecánica clásica.

Postulado 1

De los estados cuánticos y del principio de superposición

A todo estado de un sistema físico cuántico, en un instante dado t le corresponde un vector normado ψ de un espacio de Hilbert \mathcal{H} .

nota 1: por abuso de lenguaje se habla de *estado* ψ

nota 2: ψ contiene toda la información accesible del sistema

nota 3: Vector normado quiere decir de norma unitaria, $\|\psi\| = 1$, con $\|\cdot\|$ definido de alguna manera. Obviamente importa que $\|\psi\|$ sea finita, no que tenga un valor específico.

Un espacio de Hilbert \mathcal{H} es un espacio vectorial, i.e. un espacio donde hay una operación de suma conmutativa y asociativa:

$$\begin{aligned}\psi \oplus \eta &= \eta \oplus \psi \\ \psi \oplus (\eta \oplus \chi) &= (\psi \oplus \eta) \oplus \chi\end{aligned}\tag{6.143}$$

$$\psi, \eta, \chi \in \mathcal{H}$$

El producto por un complejo $\lambda \in C$ obedece

$$\lambda(\psi \oplus \eta) = \lambda\psi \oplus \lambda\eta \quad (6.144)$$

Existe un “cero”, e , para la suma

$$e \oplus \psi = \psi \quad (6.145)$$

y un “uno”, 1 , para el producto

$$1\psi = \psi \quad (6.146)$$

Está dotado además de un producto escalar $(\ , \)$:

$$\begin{aligned} (\psi_1, \psi_2) &= (\psi_2, \psi_1)^* \\ (\lambda\psi_1, \psi_2) &= \lambda^*(\psi_1, \psi_2) = (\psi_1, \lambda^*\psi_2) \\ (\psi_1 + \lambda\psi_2, \psi_3) &= (\psi_1, \psi_3) + \lambda^*(\psi_2, \psi_3) \\ \|\psi\| &= (\psi, \psi) \geq 0 \quad (= 0 \Leftrightarrow \psi = 0) \end{aligned} \quad (6.147)$$

Vale la desigualdad de Schwartz,

$$|(\psi, \eta)| \leq \|\psi\| \|\eta\| \quad (6.148)$$

(La igualdad vale sii $\psi = \lambda\eta$).

Pero además en \mathcal{H} hay una base (eventualmente con infinitos elementos). \mathcal{H} es un espacio completo.

Un espacio es completo si toda sucesión de Cauchy del mismo converge a un límite que está en el espacio. Para comprender esto definamos una distancia $d_{\psi\eta}$,

$$d_{\psi\eta} = \|\psi - \eta\| = \sqrt{(\psi - \eta, \psi - \eta)} \quad (6.149)$$

Tomamos una sucesión de elementos $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$. Será una sucesión de Cauchy si

$$\lim_{n, m \rightarrow \infty} d_{\psi_m, \psi_n} = 0 \quad (6.150)$$

cuando se dice que la sucesión de Cauchy converge a ψ se quiere decir que

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \psi_n = \psi \quad (6.151)$$

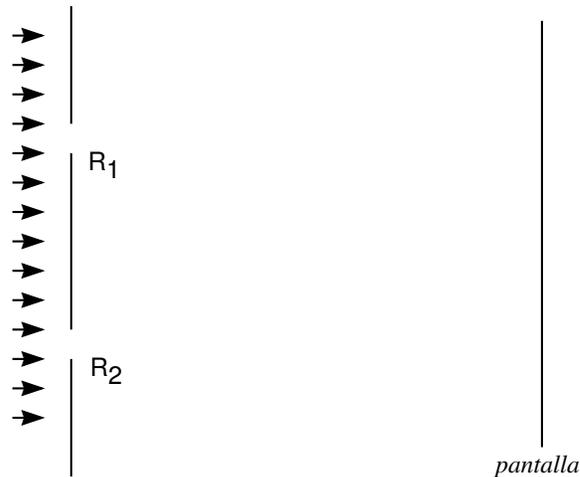
Entonces, cuando $\psi \in \mathcal{H}$ para toda sucesión se dice que \mathcal{H} es completo. Recíprocamente, si todo $\psi \in \mathcal{H}$ es el límite de alguna sucesión de Cauchy, diremos que \mathcal{H} es separable.

Resumiendo, el espacio de Hilbert \mathcal{H} :

- es un espacio vectorial
- está dotado de un producto interior
- es completo
- es separable

El principio de superposición, de hondo contenido físico, está implícitamente enunciado en este postulado puramente matemático. En efecto, si un sistema tiene dos estados cuánticos posibles, $\psi_1, \psi_2 \in \mathcal{H}$, la combinación lineal $\psi = \alpha\psi_1 + \beta\psi_2 \in \mathcal{H}$. Esta combinación será entonces un estado posible del sistema con norma 1, $\|\psi\| = 1$ si α y β se ajustan adecuadamente.

Es un postulado absolutamente cuántico. Aún no introdujimos rigurosamente la noción de probabilidad pero groseramente sabemos de qué se trata. Consideremos el caso de un haz de electrones que pasan por dos rendijas R_1 y R_2 como en la figura:



Si tapamos la rendija R_2 y llamamos $\psi_1(x)$ a la función de onda que describe en tal caso a los electrones, que solo pueden pasar por R_1 , la

densidad de probabilidad de encontrar a los electrones en un “entorno” dx de x será

$$dP_1 = |\psi_1(x)|^2 dx \quad (6.152)$$

Si en cambio tapamos la rendija R_1 , con una notación evidente tendremos

$$dP_2 = |\psi_2(x)|^2 dx \quad (6.153)$$

Consideremos ahora el caso en que ambas rendijas están destapadas. Por analogía clásica podríamos concluir que

$$dP_{clas} = dP_1 + dP_2$$

Sin embargo, experimentalmente lo que se mide es una densidad de probabilidad dP_{exp} de la forma

$$dP_{exp} = \frac{1}{|N|^2} \left(|\psi_1(x)|^2 + |\psi_2(x)|^2 + 2|\psi_1||\psi_2|\cos(\alpha) \right) dx \quad (6.154)$$

Aquí $1/N^2$ se ajusta para dar una normalización adecuada a la probabilidad. El tercer término del lado derecho de (6.154) es un término de interferencia que no tiene justificación desde el punto de vista clásico (α es cierta fase medible experimentalmente). Sin embargo, es muy fácil comprender su origen a partir de lo que ya aprendimos en el postulado 1: el estado del sistema cuando ambas rendijas están destapadas es la superposición (adecuadamente normalizada) de los estados con una sola rendija destapada,

$$\psi = \frac{1}{N}(\psi_1 + \psi_2)$$

La densidad de probabilidad asociada con esta función de onda es justamente la dada por (6.154). Puede concluirse (pero no lo analizaremos) que $\alpha = \alpha_1 - \alpha_2$ con α_1 la fase de la función de onda ψ_1 y α_2 la de ψ_2 .

Espacio Dual; Notación de Dirac.

Sea χ una funcional lineal definida sobre los vectores ψ del espacio de Hilbert \mathcal{H} de los estados de un sistema cuántico. χ asigna a cada $\psi \in \mathcal{H}$ un número complejo:

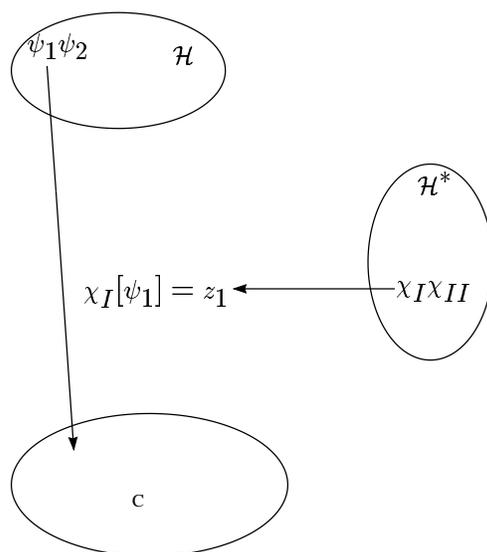
$$\chi : \psi \rightarrow \chi[\psi] \in C \quad (6.155)$$

Que χ sea una funcional lineal significa que

$$\chi[\psi_1 + \lambda\psi_2] = \chi[\psi_1] + \lambda\chi[\psi_2] \quad (6.156)$$

El conjunto de funcionales lineales χ_I, χ_{II}, \dots definidas sobre las $\psi \in \mathcal{H}$ forman un espacio vectorial \mathcal{H}^* que se llama el dual de \mathcal{H} .

En la figura siguiente damos una versión “artística” de \mathcal{H} y \mathcal{H}^* .



Vimos que \mathcal{H} está dotado de un producto escalar:

$$(\phi, \psi) = \phi^*[\psi] \in C$$

Podemos pensar a este complejo ϕ^* como el resultado de una aplicación $\phi^* : \mathcal{H} \rightarrow C$ tal que

$$\phi^*[\psi] = (\phi, \psi)$$

Se trata de una aplicación lineal que nos permite definir vectores de \mathcal{H}^* .

La notación que inventó Dirac para trabajar con estos espacios (y de la que estaba justificadamente orgulloso) consiste en escribir

- a los vectores ψ del espacio \mathcal{H} como “kets” $|\psi\rangle$
- a los vectores χ del dual \mathcal{H}^* como “bras” $\langle\chi|$.

Tomemos ahora dos kets $|\psi\rangle, |\phi\rangle \in \mathcal{H}$. Definimos el bra $\langle\phi| \in \mathcal{H}^*$ a través del producto escalar que introducimos al especificar un espacio de Hilbert:

$$\langle\phi|\psi\rangle = \phi[\psi] \equiv (\phi, \psi)$$

De esta manera, a todo ket le hacemos corresponder un bra vía el producto escalar.

¿Puedo a todo bra hacerle corresponder un ket? ¡**NO!** Por ejemplo, puedo pensar en una función de onda que no puede estar en un espacio de Hilbert por no ser normada, como por ejemplo $\psi_0 = \exp(ikx)$. Sin embargo con esta función de onda y otra que sí sea normada, digamos ψ_1 puedo construir un producto escalar que de un resultado finito,

$$\langle\psi_0|\psi_1\rangle = \int dx \exp(-ikx)\psi_1$$

Es decir que tengo, a través de este producto escalar definido un bra $\langle\psi_0| \in \mathcal{H}^*$ mientras que el ket que estaría asociado no pertenece a \mathcal{H} .

Clase 7

Postulado 2

De los observables

A toda cantidad física observable \mathcal{A} le corresponde un operador lineal hermítico \hat{A} que actúa sobre \mathcal{H} .

$$\hat{A} : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H} \quad (7.1)$$

Nota 1: Con \mathcal{A} estamos indicando el “nombre” de la cantidad física. Por ejemplo $\mathcal{A} = \text{energía}$ o $\mathcal{A} = \text{impulso}$. Con \hat{A} indicamos el objeto matemático asociado, por ejemplo $\hat{p} = (\hbar/i)\nabla$, $\hat{H} = (-\hbar^2/2m)\hat{p}^2$, etc.

Que el operador sea lineal implica que

$$\hat{A}(|\psi_1\rangle + |\psi_2\rangle) = \hat{A}|\psi_1\rangle + \hat{A}|\psi_2\rangle \quad (7.2)$$

El producto de operadores será definido de manera de ser asociativo:

$$(\hat{A}\hat{B})|\psi\rangle = \hat{A}(\hat{B}|\psi\rangle) \quad (7.3)$$

pero no tiene porqué ser conmutativo

$$\hat{A}\hat{B}|\psi\rangle \stackrel{?}{\neq} \hat{B}\hat{A}|\psi\rangle \quad (7.4)$$

Por ello, conviene introducir un objeto llamado *conmutador*, que será anotado $[,]$ y que se define así:

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \quad (7.5)$$

Definición: Llamaremos elemento de matriz de \hat{A} entre estados $|\psi\rangle$ y $|\varphi\rangle$ a

$$\langle\varphi|\hat{A}|\psi\rangle \equiv (\varphi, \hat{A}\psi) = a \in C \quad (7.6)$$

Cuando los estados $|\psi\rangle$ y $|\varphi\rangle$ coinciden, hablaremos de *valor medio* del operador,

$$\langle\hat{A}\rangle = \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle \quad (7.7)$$

Debe notarse la diferencia entre el objeto definido en la ecuación (7.6) y

$$(\hat{A}\varphi, \psi) = b \quad (7.8)$$

En principio a y b no tienen porqué coincidir. Para indicar, utilizando la notación introducida en (7.6), que un operador actúa sobre un bra y no sobre un ket definiremos el operador adjunto \hat{A}^\dagger de un operador dado \hat{A} . Lo haremos a partir del bra que se obtiene del ket resultado de la acción de \hat{A} sobre un estado:

$$\hat{A}|\psi\rangle \Rightarrow \langle\psi|\hat{A}^\dagger \quad (7.9)$$

Otra manera de definir al adjunto sería a través de la igualdad

$$(\varphi, \hat{A}\psi) = (\hat{A}^\dagger\varphi, \psi) \quad (7.10)$$

Si bien para las discusiones que se darán en este curso las definiciones (7.9) y (7.10) son equivalentes, vale la pena aclarar que existen situaciones en las que esto no sucede. En esos casos a los efectos de cálculo se toma (7.10), definida sobre los estados físicos como la manera de definir el adjunto.

Vale la pena notar que la notación $\langle | | \rangle$ no permite indicar sobre quién actúa el operador, si sobre el bra o sobre el ket. En cambio la notación $(,)$ sí lo permite. Uno podría entonces pensar que la notación de Dirac es de alguna manera incompleta. Se verá enseguida que justamente en el contexto de la mecánica cuántica este no es el caso.

Diremos que \hat{A} es un operador hermítico sii

$$\hat{A} = \hat{A}^\dagger \quad (7.11)$$

Si \hat{A} es hermítico entonces

$$(\varphi, \hat{A}\psi) = (\hat{A}^\dagger\varphi, \psi) = (\hat{A}\varphi, \psi) \quad (7.12)$$

Por otro lado, como $(\varphi, \psi) = (\psi, \varphi)^*$

$$(\varphi, \hat{A}\psi)^* = (\hat{A}\psi, \varphi) \quad (7.13)$$

Luego, si consideramos el caso en que los dos estados coinciden, $|\psi\rangle = |\varphi\rangle$, los lados derechos de (7.12) y (7.13) coinciden por lo que los izquierdos también,

$$(\psi, \hat{A}\psi)^* = (\psi, \hat{A}\psi) \quad (7.14)$$

O sea que:

el elemento de matriz de un operador hermítico entre estados idénticos es real,

$$\langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle = \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle^* \quad (7.15)$$

Es decir, los “valores medios” de operadores hermíticos son reales,

$$\langle\hat{A}\rangle = \langle\hat{A}\rangle^* \quad (7.16)$$

Nota 1: $(AB)^\dagger = B^\dagger A^\dagger$

Nota 2: De manera mnemotécnica podemos anotar en relación con la operación de conjugación *:

$$\begin{array}{ccc} |\rangle & \xrightarrow{*} & \langle| \\ \langle| & \xrightarrow{*} & |\rangle \\ \hat{A} & \xrightarrow{*} & \hat{A}^\dagger \end{array} \quad (7.17)$$

Nota 3: Con la notación de Dirac, la norma de un vector se escribe $\langle\psi|\psi\rangle$,

$$\|\psi\| = (\psi, \psi) = \langle\psi|\psi\rangle \quad (7.18)$$

Consideremos el objeto \mathcal{P} ,

$$\mathcal{P} \equiv |\psi\rangle\langle\psi| \quad (7.19)$$

Vemos que si actúa sobre un elemento de \mathcal{H} da como resultado otro elemento de \mathcal{H} :

$$\begin{aligned} \mathcal{P} : \mathcal{H} &\rightarrow \mathcal{H} \\ \mathcal{P}|\varphi\rangle &= |\psi\rangle\langle\psi|\varphi\rangle = (\langle\psi|\varphi\rangle)|\psi\rangle \end{aligned} \quad (7.20)$$

También se lo puede aplicar sobre elementos de \mathcal{H}^* :

$$\begin{aligned}\mathcal{P} : \mathcal{H}^* &\rightarrow \mathcal{H}^* \\ \mathcal{P}(\langle\varphi|) &\equiv \langle\varphi|\mathcal{P} = (\langle\varphi|\psi\rangle)\langle\psi|\end{aligned}\quad (7.21)$$

Notemos que el coeficiente entre paréntesis es en ambos casos la proyección de un vector sobre el otro. En efecto, si se tratara de vectores en un espacio de dimensión finita,

$$(\psi, \varphi) = \|\psi\| \|\varphi\| \cos(\phi, \varphi) \quad (7.22)$$

O sea que \mathcal{P} representa un proyector sobre el estado $|\psi\rangle$. Es fácil ver que $\mathcal{P}^2 = \mathcal{P}$ si $|\psi\rangle$ está normalizado, $\langle\psi|\psi\rangle = 1$:

$$\mathcal{P}^2|\varphi\rangle = (|\psi\rangle\langle\psi|)(|\psi\rangle\langle\psi|)|\varphi\rangle = (\langle\psi|\varphi\rangle)(|\psi\rangle\langle\psi|)|\psi\rangle \quad (7.23)$$

o

$$\mathcal{P}^2|\varphi\rangle = (\langle\psi|\varphi\rangle)|\psi\rangle = \mathcal{P}|\psi\rangle \quad (7.24)$$

En lugar de un proyector sobre un vector dado, puedo definir al proyector sobre un subespacio $\mathcal{S} \subset \mathcal{H}$,

$$\mathcal{P}_{\mathcal{S}} = \sum_{i \in \mathcal{S}} |\psi_i\rangle\langle\psi_i| \quad (7.25)$$

Hemos considerado el caso en que un índice discreto i caracteriza los distintos vectores del subespacio. y por eso hemos utilizado una suma en la definición de $\mathcal{P}_{\mathcal{S}}$. En el caso continuo la suma debe ser reemplazada por una integral,

$$\mathcal{P}_{\mathcal{S}} = \int_{\mu \in \mathcal{S}} d\mu |\psi(\mu)\rangle\langle\psi(\mu)| \quad (7.26)$$

Postulado 3

De la medida de un observable

Si se tiene un número muy grande de sistemas cuánticos idénticos, cada uno en el mismo estado $|\psi\rangle$ y se hace la medida de un observable \mathcal{A} en cada uno, obteniéndose un conjunto de valores $\{a_i\}$ asociados con las medidas $i = 1, 2, \dots$, la cantidad

$$\langle\mathcal{A}\rangle \equiv \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle \quad (7.27)$$

coincide con el valor medio de las medidas,

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \sum_i P_i a_i \quad (7.28)$$

donde P_i es el número de veces que se mide el resultado a_i (“probabilidad” de obtener a_i)

Nota 1: Como \mathcal{A} es un observable, \hat{A} es hermítico por lo que $a_i \in R$. Luego $\langle \mathcal{A} \rangle$ es real.

Nota 2 : Si dos estados difieren en una fase constante, la medida de un observable en las condiciones del Postulado 3 dará el mismo resultado para ambos (veremos más adelante que esto puede extenderse al caso de fases no constantes).

En efecto, consideremos dos estados

$$|\psi\rangle \quad y \quad |\psi'\rangle = \exp(i\alpha)|\psi\rangle \quad (7.29)$$

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{A} \rangle_{\psi'} &= \langle \psi' | \hat{A} | \psi' \rangle = \langle \psi | \exp(-i\alpha) \hat{A} \exp(i\alpha) | \psi \rangle \\ &= \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \langle \mathcal{A} \rangle_{\psi} \end{aligned} \quad (7.30)$$

Nota 3 : El operador $\widehat{\Delta A} = \hat{A} - \langle \mathcal{A} \rangle$ tiene valor medio cero.

En efecto,

$$\langle \widehat{\Delta A} \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle - \langle \mathcal{A} \rangle \langle \psi | \psi \rangle = \langle \mathcal{A} \rangle - \langle \mathcal{A} \rangle = 0 \quad (7.31)$$

En este caso se dice que $\widehat{\Delta A}$ corresponde a una dispersión nula. Podemos definir una dispersión que en general no se anule como en el caso anterior; para ello consideremos

$$(\Delta \mathcal{A})^2 \equiv \langle (\widehat{\Delta A})^2 \rangle = \langle \psi | (\hat{A} - \langle \mathcal{A} \rangle)^2 | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{A}^2 | \psi \rangle - \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle^2 \quad (7.32)$$

En general $(\Delta \mathcal{A})^2$ no se anula. Para que ello suceda debería cumplirse que

$$\langle \psi | \hat{A}^2 | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle^2 \quad (7.33)$$

Ahora bien,

$$\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle^2 = (\psi, \hat{A}\psi)^2 \leq \|\psi\| \|\hat{A}\psi\| \quad (7.34)$$

o, usando que $|\psi\rangle$ está normalizado,

$$\langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle^2 \leq \|\hat{A}\psi\|^2 \quad (7.35)$$

mientras que

$$\langle\psi|\hat{A}^2|\psi\rangle = \langle\psi|\hat{A}\hat{A}|\psi\rangle = (\hat{A}\psi, \hat{A}\psi) = \|\hat{A}\psi\|^2 \quad (7.36)$$

En la ecuación (7.34) la igualdad solo vale cuando los vectores $|\psi\rangle$ y $\hat{A}|\psi\rangle$ son paralelos. Luego, para que los lados izquierdo de (7.34) y de (7.36) coincidan,

$$\hat{A}|\psi\rangle = a|\psi\rangle \quad (7.37)$$

Es decir que para que en un dado estado la dispersión $(\Delta\mathcal{A})^2 = 0$ el estado debe ser una autofunción del operador \hat{A} . En ese caso, al hacer un medida de \mathcal{A} en el estado podemos decir que el valor está bien determinado. En ese estado, la medida dará siempre a .

Tiene sentido entonces estudiar el espectro de autovalores y autofunciones de los operadores asociados con magnitudes físicas. Los autoestados porque son estados en los que podemos tener precisión absoluta en cuanto al resultado de la medida y los autovalores porque corresponden a los valores que podemos medir con precisión absoluta.

Empecemos por considerar dos autofunciones $|\psi_1\rangle$ y $|\psi_2\rangle$ de un operador hermítico \hat{A} , con autovalores a_1 y a_2 ,

$$\begin{aligned} \hat{A}|\psi_1\rangle &= a_1|\psi_1\rangle \\ \hat{A}|\psi_2\rangle &= a_2|\psi_2\rangle \end{aligned} \quad (7.38)$$

Multiplicando la primer ecuación por $\langle\psi_2|$ y la segunda por $\langle\psi_1|$ tendremos

$$\begin{aligned} \langle\psi_2|\hat{A}|\psi_1\rangle &= a_1\langle\psi_2|\psi_1\rangle \\ \langle\psi_1|\hat{A}|\psi_2\rangle &= a_2\langle\psi_1|\psi_2\rangle \end{aligned} \quad (7.39)$$

Conjugando la segunda ecuación y restando tendremos que los lados izquierdo se anulan por lo que

$$0 = (a_1 - a_2^*)\langle\psi_2|\psi_1\rangle = (a_1 - a_2)\langle\psi_2|\psi_1\rangle \quad (7.40)$$

(En la última igualdad hemos usado que los autovalores asociados a un operador hermítico son reales). Concluimos entonces que o bien los autovalores coinciden o bien las autofunciones son ortogonales.

Cuando los autovalores de un operador son todos distintos diremos que su espectro es no degenerado. En general, los operadores hermíticos tienen

- Un espectro discreto de autovalores A_n con $n \in Z$. Las autofunciones $|\psi_n\rangle$ son normalizables. A veces las anotaremos $|n\rangle$.
- Un espectro continuo con autovalores $a(\nu)$, $\nu \in R$. Las autofunciones $|\psi_\nu\rangle$ ($|\nu\rangle$) son en general de norma infinita.
- Puede que haya degeneración de autovalores discretos o continuos. En ese caso para distinguir las distintas autofunciones correspondientes a un autovalor escribiremos $|nr\rangle$ para el caso del discreto, con $r \in Z$ la r -ésima autofuncion del autovalor a_n . En el caso del continuo puede que la degeneración sea discreta o continua así que en general anotaremos $|\nu r \rho\rangle$, con $r \in Z$ y $\rho \in R$.

Tenemos entonces

$$\begin{aligned}\hat{A}|nr\rangle &= a_n|nr\rangle \\ \hat{A}|\nu r \rho\rangle &= a(\nu)|\nu r \rho\rangle\end{aligned}\quad (7.41)$$

Según el caso la normalización será

$$\begin{aligned}\langle nr|n'r'\rangle &= \delta_{nn'}\delta_{rr'} \\ \langle \nu r \rho|\nu' r' \rho'\rangle &= \delta(\nu - \nu')\delta(\rho - \rho')\delta_{rr'}\end{aligned}\quad (7.42)$$

En cuanto a los proyectores, sobre cierto subespacio de autofunciones,

$$\begin{aligned}\mathcal{P} &= \sum_{n,r} |nr\rangle\langle nr| \\ \mathcal{P} &= \sum_r \int d\nu d\rho |\nu r \rho\rangle\langle \nu r \rho|\end{aligned}\quad (7.43)$$

También se pueden definir proyectores sobre subespacios de una degeneración dada. Por ejemplo,

$$\mathcal{P}_n = \sum_r |nr\rangle\langle nr|\quad (7.44)$$

y análogamente en el continuo.

Un ingrediente importante: Consideraremos que los observables \mathcal{A} tienen siempre asociados operadores hermíticos \hat{A} con un **conjunto completo de autofunciones**.

Lo anterior nos permite escribir un vector cualquiera de \mathcal{H} (un estado cualquiera del sistema) como un desarrollo (en serie de Bessel-Fourier) utilizando las autofunciones del operador \hat{A} como base. En el caso más general, un estado cualquiera $|\psi\rangle$ podrá escribirse como

$$|\psi\rangle = \sum_{n,r} C_n^r |nr\rangle + \sum_r \int d\nu \int d\rho C^r(\nu\rho) |\nu r\rangle \quad (7.45)$$

Podría suceder que no todo vector de \mathcal{H} fuera desarrollable en términos de la base dada por \hat{A} . Es decir que el subespacio \mathcal{H}_A generado por \hat{A} fuera más pequeño que \mathcal{H} , $\mathcal{H}_A \subset \mathcal{H}$. Por ello hemos debido agregar el ingrediente importante de más arriba que podría ser enunciado de manera más matemática escribiendo:

Diremos que un operador hermítico \hat{A} está asociado con un observable físico \mathcal{A} si y solo si $\mathcal{H} = \mathcal{H}_A$.

Notemos que el proyector sobre \mathcal{H}_A es (para simplificar la notación consideramos un caso sin degeneración)

$$\mathcal{P}_A = \sum_n |n\rangle\langle n| + \int d\nu |\nu\rangle\langle\nu| \quad (7.46)$$

Aquí la suma se extiende sobre todos los autoestados que generan \mathcal{H}_A . Sólo si $\mathcal{P}_A = 1$ será $\mathcal{H} = \mathcal{H}_A$, dado que en tal caso

$$\mathcal{P}_A |\psi\rangle = \left(\sum_n |n\rangle\langle n| + \int d\nu |\nu\rangle\langle\nu| \right) |\psi\rangle = |\psi\rangle \quad (7.47)$$

Identificados entonces \mathcal{H} con \mathcal{H}_A , tenemos de (7.47) la *relación de clausura*:

$$\sum_n |n\rangle\langle n| + \int d\nu |\nu\rangle\langle\nu| = 1 \quad (7.48)$$

De ella podemos obtener la identidad de Parseval:

$$\sum_n |\langle n|\psi\rangle|^2 + \int d\nu |\langle \nu|\psi\rangle|^2 = 1 \quad (7.49)$$

Clase 8

Postulado 4

Del resultado de una única medida

Si se efectúa una única medida del observable \mathcal{A} solo puede tenerse como resultado un autovalor a_n de \hat{A} ($\hat{A}|n\rangle = a_n|n\rangle$).

Postulado 5

De las probabilidades

- (i) Espectro discreto no degenerado
- (ii) Espectro discreto degenerado
- (iii) Espectro continuo no degenerado
- (iv) Espectro continuo degenerado

Caso (i) Cuando se mide el observable \mathcal{A} (con operador hermítico \hat{A} asociado) en un sistema que está en el estado $|\psi\rangle$, la probabilidad de que tal medida de como resultado a_n ($\hat{A}|n\rangle = a_n|n\rangle$) es

$$P_n = |\langle n|\psi\rangle|^2 = c_n^* c_n = |c_n|^2. \quad (8.1)$$

Nota 1: ¿Se puede obtener al medir la cantidad \mathcal{A} otra cosa que no sea un autovalor de \hat{A} ? No, por el postulado 4.

Nota 2: Dado que el operador \hat{A} provee una base $\{|n\rangle\}$ del espacio de Hilbert de los estados del sistema, tenemos

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle \quad (8.2)$$

De este desarrollo del vector de estado en serie de Bessel-Fourier usando como base ortonormal a la de las autofunciones de \hat{A} tenemos (identidad de Parseval):

$$\sum_n c_n^* c_n = 1 \quad (8.3)$$

lo que nos asegura que las probabilidades P_n de encontrar al sistema en el estado $|n\rangle$ suman a 1,

$$\sum_n P_n = 1 \quad (8.4)$$

Caso (ii) Cuando se mide el observable \mathcal{A} (con operador hermítico \hat{A} asociado) en un sistema que está en el estado $|\psi\rangle$, la probabilidad de que tal medida de como resultado a_n ($\hat{A}|n\rangle = a_n|n\rangle$) es

$$P_n = \sum_{r=1}^N |\langle nr|\psi\rangle|^2 = \sum_{r=1}^n |c_n^r|^2 \quad (8.5)$$

donde $r = 1, 2, \dots, N$ es el índice que indica la degeneración del estado con autovalor a_n ,

$$|\psi\rangle = \sum_{r=1}^N c_n^r |nr\rangle \quad (8.6)$$

Es fácil ver que la probabilidad P_n no depende de la base que elegimos:

$$P_n = \sum_{r=1}^N \langle\psi|nr\rangle \langle nr|\psi\rangle = \langle\psi|\mathcal{P}_n|\psi\rangle \quad (8.7)$$

donde como antes indicamos con \mathcal{P}_n al proyector sobre el subespacio de autofunciones con autovalor a_n , que como proyector es independiente de la base usada.

Caso (iii) Cuando se mide el observable \mathcal{A} (con operador hermítico \hat{A} asociado) en un sistema que está en el estado $|\psi\rangle$, la probabilidad de que tal medida de como resultado un valor entre $a(\nu)$ y $a(\nu) + d\nu$ ($\hat{A}|\nu\rangle = a_\nu|\nu\rangle$) es

$$dP(\nu) = |\langle\nu|\psi\rangle|^2 d\nu = |c(\nu)|^2 d\nu \quad (8.8)$$

Nota: En este caso, como se trata de un espectro continuo, debemos definir una densidad diferencial de probabilidad $dP(\nu)$ tal como lo hicimos cuando introdujimos de manera heurística la noción de densidad de probabilidad de encontrar una partícula en un punto \vec{x} en un diferencial de volumen d^3x .

Caso (iv) Cuando se mide el observable \mathcal{A} (con operador hermítico \hat{A} asociado) en un sistema que está en el estado $|\psi\rangle$, la probabilidad de que tal medida de como resultado un valor entre $a(\nu)$ y $a(\nu) + d\nu$, ($\hat{A}|\nu r\rho\rangle = a_\nu|\nu r\rho\rangle$) es

$$dP(\nu) = \left(\sum_{r=1}^N \int d\rho |\langle \nu r \rho | \psi \rangle|^2 \right) d\nu = \left(\sum_{r=1}^N \int d\rho |c^r(\nu, \rho)|^2 \right) d\nu \quad (8.9)$$

Una consecuencia importante: Vemos nuevamente que el resultado de cualquier medida será el mismo para el sistema en el estado $|\psi\rangle$ o en el estado $|\psi'\rangle = \exp(i\alpha)|\psi\rangle$. La prueba es la que ya explicamos para valores medios. En particular para la probabilidad P_n ,

$$\begin{aligned} P_n &= |\langle n | \psi \rangle|^2 = |\langle n | \exp(-i\alpha) | \psi' \rangle|^2 \\ &= |\exp(-i\alpha) \langle n | \psi' \rangle|^2 = |\langle n | \psi' \rangle|^2 = P'_n \end{aligned} \quad (8.10)$$

Consideremos ahora dos estados posibles del sistema, I y II , caracterizados por vectores de onda $|\psi_I\rangle$ y $|\psi_{II}\rangle$. No requeriremos que sean autoestados de algún operador ligado a un observable. Pero sí que sean ortogonales, $\langle \psi_I | \psi_{II} \rangle = 0$. De acuerdo a los postulados anteriores, la probabilidad de que al medir el observable \mathcal{A} en el estado I obtengamos el valor a_n es

$$P_n^I = |\langle n | \psi_I \rangle|^2 \quad (8.11)$$

En el estado II será

$$P_n^{II} = |\langle n | \psi_{II} \rangle|^2 \quad (8.12)$$

Consideremos ahora un estado $|\psi\rangle$ combinación lineal de $|\psi_I\rangle$ y $|\psi_{II}\rangle$:

$$|\psi\rangle = b_I |\psi_I\rangle + b_{II} |\psi_{II}\rangle \quad (8.13)$$

con los coeficientes b_I y b_{II} tales que $|\psi\rangle$ es un estado normalizado:

$$|b_I|^2 + |b_{II}|^2 = 1 \quad (8.14)$$

Podemos interpretar entonces a $|b_I|^2$ como dando la probabilidad de encontrar al sistema en el estado I y a $|b_{II}|^2$ en el estado II .

La probabilidad de obtener a_n al medir \mathcal{A} en el estado $|\psi\rangle$ puede entonces escribirse:

$$P_n = |\langle n|\psi\rangle|^2 = |b_I\langle n|\psi_I\rangle + b_{II}\langle n|\psi_{II}\rangle|^2 \quad (8.15)$$

Después de un poco de álgebra llegamos a que

$$P_n = |b_I|^2 P_n^I + |b_{II}|^2 P_n^{II} + 2\text{Re}(b_I^* b_{II} \langle \psi_I|n\rangle \langle n|\psi_{II}\rangle) \quad (8.16)$$

Los dos primeros términos dan el resultado esperable desde un punto de vista clásico de la mezcla estadística de los estados I y II . El tercero en cambio es un típico término cuántico de interferencia.

Estamos ahora en condiciones de analizar la:

Reducción del paquete de ondas

Con este nombre casi culinario o químico⁶ se describe la siguiente situación que se plantea en la mecánica cuántica. Sea un sistema en el estado $|\psi\rangle$. Sea un observable \mathcal{A} , un operador asociado \hat{A} y una base por él provista $\{|n\rangle\}$. Puedo entonces escribir

$$|\psi\rangle = \sum c_n |n\rangle, \quad c_n = \langle n|\psi\rangle \quad (8.17)$$

Supongamos que Dios (o alguien igualmente confiable) se comunica con nosotros y nos da los valores de todos los c_n :

$$c_1 = \frac{1}{8}, \quad c_2 = \frac{i}{12}, \dots \quad (8.18)$$

No conformes, medimos el observable \mathcal{A} . Sabemos que si tuviéramos muchos sistemas idénticos en el mismo estado, la probabilidad de obtener a_n es $|c_n|^2$. De acuerdo a la información que tenemos, podemos entonces escribir

$$P_1 = \frac{1}{64}, \quad P_2 = \frac{1}{144}, \dots \quad (8.19)$$

⁶se reduce una salsa, se reduce un óxido...

Pero si no pretendemos hacer un *gedankenexperiment* sino una experiencia real, contaremos con un único sistema y hacemos una única medida sobre él. Si bien trabajamos a tiempo fijo, podemos hablar de un “inmediatamente antes” y un “inmediatamente después” de la medida. Digamos que el instante en que hacemos la medida es t_0 y el instante inmediatamente posterior es t . En el instante de hacer la medida el estado está descrito por

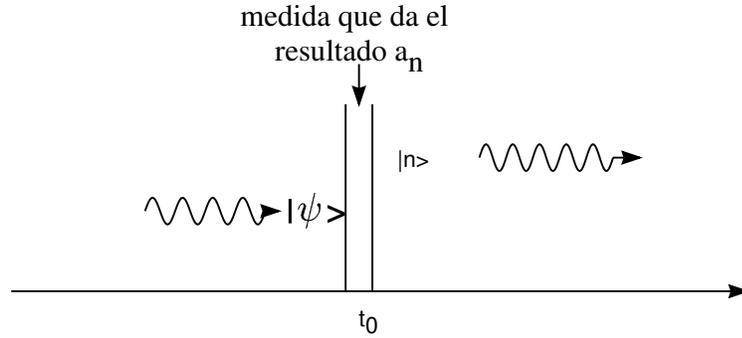
$$|\psi(t_0)\rangle = \sum c_m(t_0)|m\rangle \quad (8.20)$$

Sabemos que el aparato no puede indicar otra cosa que un autovalor de \hat{A} . Digamos que en t_0 indica como valor de la medida a_n . Quiere decir que a en un instante inmediatamente posterior t_0^+ (el sistema no “tiene tiempo” de evolucionar) es natural pensar que el estado del sistema es

$$|\psi(t_0^+)\rangle = |n\rangle \quad (8.21)$$

Es decir que nuestro aparato **modificó** al sistema que se encontraba en el estado (8.20) y lo llevó al estado (8.21). Se trata de un cambio no causal, de una perturbación incontrolable. Este fenómeno producido por la medida se llama *reducción del paquete de ondas* en el sentido que reduce la combinación lineal a uno solo de sus términos. Y no podemos predecir a cuál puesto que el término que queda depende del resultado de la medida y éste no puede ser predicho antes de efectuarla. El aparato funciona como un filtro perfecto que, del desarrollo en serie, “solo deja pasar” los términos en el subespacio de las autofunciones con autovalor a_n (suponiendo que haya varias, en caso de degeneración).

En la página siguiente representamos en una figura lo que acabamos de describir.



Ahora daremos a la afirmación anterior el status de postulado:

Postulado 6

De la acción de la medida

Si la medida de una cantidad física \mathcal{A} en un sistema en el estado $|\psi\rangle$ da como resultado el valor a_m , inmediatamente después de la medida el estado del sistema será

$$|\psi\rangle_{desp} = \frac{\mathcal{P}_m|\psi\rangle}{\sqrt{\langle\psi|\mathcal{P}_m|\psi\rangle}} \quad (8.22)$$

donde \mathcal{P}_m es el proyector sobre el autoestado con autovalor a_m . Si se trata de un estado no-degenerado, será

$$\mathcal{P}_m = |m\rangle\langle m| \quad (8.23)$$

mientras que si es un estado degenerado tendremos

$$\mathcal{P}_m = \sum_{i=1}^N |mi\rangle\langle mi| \quad (8.24)$$

O sea que si antes de la medida se tenía

$$|\psi\rangle_{ant} = \sum_{n,i} c_n^i |ni\rangle \quad (8.25)$$

después de la medida se tendrá

$$|\psi\rangle_{desp} = \frac{1}{\sum_i |c_m^i|^2} \sum_i c_m^i |mi\rangle \quad (8.26)$$

Clase 9

Cambios de base

Consideremos dos operadores lineales hermíticos \hat{A} y \hat{B} asociados con los respectivos observables \mathcal{A} y \mathcal{B} . Cada operador nos provee de una base completa en el espacio de Hilbert de los estados del sistema cuántico,

$$\hat{A}|\psi_n\rangle = a_n|\psi_n\rangle, \quad \hat{B}|\phi_\nu\rangle = b(\nu)|\phi_\nu\rangle \quad (9.1)$$

Como ejemplo, hemos elegido un caso de dos bases no degeneradas una en el discreto y la otra en el continuo.

Dado un estado $|\eta\rangle$ de nuestro sistema físico, podemos expresarlo como desarrollo en serie de Bessel-Fourier en términos de cualquiera de las dos bases:

$$|\eta\rangle = \sum_n c_n |\psi_n\rangle \quad c_n = \langle \psi_n | \eta \rangle \quad (9.2)$$

o

$$|\eta\rangle = \int d\nu d_\nu |\phi_\nu\rangle \quad d_\nu = \langle \phi_\nu | \eta \rangle \quad (9.3)$$

De acuerdo con los postulados que estudiamos, si conocemos el conjunto de coeficientes $\{c_n\}$ del desarrollo del vector de estado (9.2) del sistema, conoceremos todo lo relativo a tal estado del sistema. Alternativamente, deberemos conocer $\{d(\nu)\}$ para tener toda la información de nuestro sistema a partir del desarrollo (9.3).

Comencemos por calcular los elementos de matriz del operador \hat{A} en el estado $|\eta\rangle$. Por tratarse de \hat{A} , lo razonable es expresar a $|\eta\rangle$ en términos del desarrollo (9.2) en la base del propio \hat{A} :

$$\langle \eta | \hat{A} | \eta \rangle = \sum_{n,m} c_n^* c_m \langle \psi_n | \hat{A} | \psi_m \rangle = \sum_n |c_n|^2 a_n \quad (9.4)$$

Análogamente, si se trata de los elementos de matriz del operador \hat{B} en el estado $|\eta\rangle$, lo razonable es usar el desarrollo (9.3),

$$\langle\eta|\hat{B}|\eta\rangle = \int d\nu d\mu d(\nu)^* d(\mu) \langle\phi_\nu|\hat{B}|\phi_\mu\rangle = \int d\nu |d(\nu)|^2 b_\nu \quad (9.5)$$

En general, para un operador diferente, digamos \hat{O} , tendremos la opción de usar la base $\{\psi_n\}$ o la base $\{\phi_\nu\}$ sin que una elección sea más natural que la otra:

$$\langle\eta|\hat{O}|\eta\rangle = \sum_{n,m} c_n^* c_m \langle\psi_n|\hat{O}|\psi_m\rangle = \sum_{n,m} c_n^* O_{nm} c_m \quad (9.6)$$

o

$$\langle\eta|\hat{O}|\eta\rangle = \int d\nu d\mu d(\nu)^* d(\mu) \langle\phi_\nu|\hat{O}|\phi_\mu\rangle = \int d\nu d\mu d(\nu)^* O_{\nu\mu} d(\mu) \quad (9.7)$$

Evidentemente, tiene que ser posible hacer cambios de base para ligar los elementos de matriz de los operadores en una y otra base, pues se trata del valor medio del mismo operador para un sistema en un dado y mismo estado. Comencemos por escribir, usando la clausura de la base $\{\phi_\nu\}$,

$$I = \int d\nu |\phi_\nu\rangle \langle\phi_\nu|, \quad (9.8)$$

$$|\psi_n\rangle = \int d\nu |\phi_\nu\rangle \langle\phi_\nu|\psi_n\rangle = \int d\nu S_{\nu n} |\phi_\nu\rangle \quad (9.9)$$

donde hemos escrito

$$S_{\nu n} = \langle\phi_\nu|\psi_n\rangle \quad (9.10)$$

Análogamente

$$\langle\psi_n| = \int d\nu \langle\psi_n|\phi_\nu\rangle \langle\phi_\nu| = \int d\nu S_{\nu n}^* \langle\phi_\nu| \quad (9.11)$$

Aquí escribimos

$$S_{n\nu} = S_{\nu n}^* = \langle\psi_n|\phi_\nu\rangle \quad (9.12)$$

Entonces ahora podemos escribir

$$\begin{aligned} O_{in} &= \langle\psi_i|\hat{O}|\psi_n\rangle = \int d\nu d\mu \langle\psi_i|\phi_\nu\rangle \langle\phi_\nu|\hat{O}|\phi_\mu\rangle \langle\phi_\mu|\psi_n\rangle \\ &= \int d\nu d\mu S_{\nu i}^* \langle\phi_\nu|\hat{O}|\phi_\mu\rangle S_{\mu n} = \int d\nu d\mu S_{\nu i}^* O_{\nu\mu} S_{\mu n} \end{aligned} \quad (9.13)$$

Ahora bien, si llamamos, utilizando una notación que conocemos del álgebra de matrices,

$$S_{i\nu}^\dagger = S_{\nu i}^* \quad (9.14)$$

podemos escribir:

$$O_{in} = \int d\nu d\mu S_{i\nu}^\dagger O_{\nu\mu} S_{\mu n} \quad (9.15)$$

La fórmula (9.15) es la expresión que nos da el cambio de base de los elementos de matriz de un operador cualquiera. Es fácil probar que (usamos una notación evidente)

$$S^\dagger S = 1 \quad (9.16)$$

Esta fórmula se prueba a partir del producto

$$\begin{aligned} \int d\mu S_{i\mu}^\dagger S_{\mu n} &= \int d\mu S_{\mu i}^* S_{\mu n} = \int d\mu (\langle \phi_\mu | \psi_i \rangle)^* \langle \phi_\mu | \psi_n \rangle \\ &= \int d\mu \langle \psi_i | \phi_\mu \rangle \langle \phi_\mu | \psi_n \rangle = \delta_{in} \end{aligned} \quad (9.17)$$

(Hemos usado la clausura de la base $\{\phi_\nu\}$ y la ortonormalidad de la base $\{\psi_n\}$).

Además de saber cómo cambiar de una base a otra los elementos de matriz de un operador, podemos fácilmente establecer el cambio de base de los estados de un sistema:

$$\begin{aligned} |\eta\rangle &= \sum_n c_n |\psi_n\rangle = \sum_n \langle \psi_n | \eta \rangle |\psi_n\rangle \\ &= \sum_n \int d\nu \langle \psi_n | \phi_\nu \rangle \langle \phi_\nu | \eta \rangle |\psi_n\rangle \\ &= \sum_n \int d\nu S_{n\nu} d(\nu) |\psi_n\rangle \end{aligned} \quad (9.18)$$

De (5.111) vemos que

$$c_n = \int d\nu S_{n\nu} d(\nu) \quad (9.19)$$

lo que nos da la conexión entre los coeficientes que permiten contruir al estado $|\eta\rangle$ en una y otra base. Análogamente podemos obtener la relación inversa:

$$d(\nu) = \sum_n S_{\nu n}^\dagger c_n \quad (9.20)$$

Un ejemplo importante: los operadores \hat{p} y \hat{q}

Sean dos operadores asociados con observables, que llamaremos \hat{p} y \hat{q} , que satisfacen las siguientes tres condiciones:

- (i) $[\hat{p}, \hat{q}] = -\hbar i$
- (ii) \hat{q} tiene un espectro no degenerado de autovalores reales q
- (iii) Todos los otros observables pueden escribirse en términos de \hat{p} y \hat{q} .

Si bien hemos utilizado una notación sugestiva que nos induce a pensar que \hat{q} es el operador posición y \hat{p} el operador impulso, por ahora los tomamos como dos operadores cualquiera que satisfagan las condiciones (i)-(iii). Luego nos convenceremos de que en efecto, que tal identificación es posible. Comencemos por establecer algunas propiedades importantes de estos operadores. A partir de la igualdad

$$[\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} + \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}] \quad (9.21)$$

si elegimos

$$\hat{A} = \hat{q}, \quad \hat{B} = \hat{p}^n, \quad \hat{C} = \hat{p} \quad (9.22)$$

tenemos

$$[\hat{q}, \hat{p}^{n+1}] = [\hat{q}, \hat{p}^n]\hat{p} + \hat{p}^n[\hat{q}, \hat{p}] = [\hat{q}, \hat{p}^n]\hat{p} + \hbar i\hat{p}^n \quad (9.23)$$

Iterando el procedimiento llegamos fácilmente a

$$[\hat{q}, \hat{p}^{n+1}] = [\hat{q}, \hat{p}]\hat{p}^n + n\hbar i\hat{p}^n = (n+1)\hbar i\hat{p}^n \quad (9.24)$$

o

$$[\hat{q}, \hat{p}^{n+1}] = \hbar i \frac{d}{d\hat{p}} \hat{p}^{n+1} \quad (9.25)$$

Ahora podemos considerar el conmutador de \hat{q} con una función cualquiera de \hat{p} , $F[\hat{p}]$. Para ello, desarrollamos $F[\hat{p}]$ en potencias de \hat{p} ,

$$F[\hat{p}] = \sum_n F_n \hat{p}^n \quad (9.26)$$

y utilizamos el resultado (9.25):

$$[\hat{q}, F[\hat{p}]] = \sum_n F_n[\hat{q}, \hat{p}^n] = \hbar i \sum_n F_n \frac{d\hat{p}^n}{d\hat{p}} = \hbar i \frac{d}{d\hat{p}} F[\hat{p}] \quad (9.27)$$

O sea que simbólicamente podemos escribir

$$[\hat{q},] = \hbar i \frac{d}{d\hat{p}} \quad (9.28)$$

Dada la simetría (a menos de un signo) entre \hat{p} y \hat{q} , podemos escribir sin más

$$[\hat{p},] = -\hbar i \frac{d}{d\hat{q}} \quad (9.29)$$

Podemos usar estos resultados para estudiar un operador muy importante, que llamaremos \hat{T} ,

$$\hat{T} = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} a \hat{p}\right) = \sum_n \left(-\frac{ia}{\hbar}\right)^n \frac{\hat{p}^n}{n!} \quad (9.30)$$

Es fácil ver que

$$[\hat{q}, \hat{T}] = \hbar i \frac{d\hat{T}}{d\hat{p}} = a \hat{T} \quad (9.31)$$

Consideremos ahora un ket $|q_0\rangle$, autofunción de \hat{q} con autovalor q_0 ,

$$\hat{q}|q_0\rangle = q_0|q_0\rangle \quad (9.32)$$

Analicemos el ket $\hat{T}|q_0\rangle$. Comencemos por calcular

$$\hat{q}(\hat{T}|q_0\rangle) = (\hat{q}\hat{T} - \hat{T}\hat{q} + \hat{T}\hat{q})|q_0\rangle = (q_0 + a)(\hat{T}|q_0\rangle) \quad (9.33)$$

Quiere decir que $\hat{T}|q_0\rangle$ es una autofunción de \hat{q} con autovalor $q_0 + a$ o, lo que es lo mismo,

$$\hat{T}|q_0\rangle = |q_0 + a\rangle \quad (9.34)$$

Es decir que \hat{T} es un operador de traslación, que corre el valor de q_0 . Por ello, cualquier estado $|q\rangle$ podrá ser escrito en términos de $|q_0\rangle$ eligiendo $a = q - q_0$:

$$|q\rangle = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}(q - q_0)\hat{p}\right)|q_0\rangle \quad (9.35)$$

Es fácil ver que

$$\begin{aligned}\langle q|q'\rangle &= \langle q_0|\exp\left(\frac{i}{\hbar}(q-q_0)\hat{p}\right)\exp\left(-\frac{i}{\hbar}(q'-q_0)\hat{p}\right)|q_0\rangle \\ &= \langle q_0|\exp\left(-\frac{i}{\hbar}(q-q')\hat{p}\right)|q_0\rangle = \langle q_0|q'-q+q_0\rangle\end{aligned}\quad (9.36)$$

Vemos que para que esta igualdad tenga sentido debemos poner $q = q'$,

$$\langle q|q'\rangle = \delta(q - q')\quad (9.37)$$

lo cual se completa con

$$\int dq|q\rangle\langle q| = 1\quad (9.38)$$

Un estado cualquiera $|\psi\rangle$ puede ser expresado en términos de la base $\{|q\rangle\}$ así:

$$|\psi\rangle = \int dq'\langle q'|\psi\rangle|q'\rangle \equiv \int dq'\psi(q')|q'\rangle\quad (9.39)$$

Con esto,

$$\hat{q}|\psi\rangle = \int dq'\psi(q')\hat{q}|q'\rangle = \int dq'\psi(q')q'|q'\rangle\quad (9.40)$$

Multiplicando por el bra $\langle q|$ ambos miembros, tenemos

$$\langle q|\hat{q}|\psi\rangle = q\psi(q)\quad (9.41)$$

Por otra parte, si consideramos otro estado $|\phi\rangle$ y consideramos

$$\langle\phi|\psi\rangle = \int dq'\psi(q')\langle\phi|q'\rangle = \int dq'\phi^*(q')\psi(q')\quad (9.42)$$

vemos que en el lado derecho tenemos el producto escalar que consideramos para las funciones de onda. Esto nos induce a ver a $\psi(q)$, el “coeficiente” del desarrollo de $|\psi\rangle$ en la base $\{|q\rangle\}$, como la función de onda que aparecía en la mecánica ondulatoria, si además identificamos a q con la coordenada asociada con la posición.

Todo lo que acabamos de hacer con la base $\{|q\rangle\}$ lo podemos repetir con la base $\{|p\rangle\}$ por lo que también podríamos escribir:

$$\langle\phi|\psi\rangle = \int dp'\phi^*(p')\psi(p')\quad (9.43)$$

La matriz de cambio de base es:

$$\begin{aligned} S_{qp} &= \langle q|p\rangle = \langle q_0|\exp\left(\frac{i}{\hbar}(q-q_0)\hat{p}\right)|p\rangle \\ &= \exp\left(\frac{i}{\hbar}(q-q_0)p\right)\langle q_0|p\rangle \end{aligned} \quad (9.44)$$

De la ecuación anterior tenemos que

$$\exp\left(-\frac{i}{\hbar}q_0p\right)\langle q_0|p\rangle = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}qp\right)\langle q|p\rangle \quad (9.45)$$

A p fijo, el lado izquierdo solo depende de q_0 y el derecho de q . Concluimos entonces que

$$\exp\left(-\frac{i}{\hbar}qp\right)\langle q|p\rangle = h(p) \quad (9.46)$$

Para determinar $h(p)$ hagamos

$$\begin{aligned} \delta(p-p') &= \langle p'|p\rangle = \int dq \langle p|q\rangle \langle q|p'\rangle \\ &= h(p')h(p)^* \int dq \exp\left(-\frac{i}{\hbar}q(p-p')\right) = h(p')h(p)^* 2\pi\hbar \delta(p-p') \end{aligned} \quad (9.47)$$

O sea,

$$|h(p)|^2 = (2\pi\hbar)^{-1} \quad (9.48)$$

y

$$S_{qp} = \langle q|p\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \exp\left(\frac{i}{\hbar}pq\right) \quad (9.49)$$

Es importante ahora estudiar los elementos de matriz de \hat{p} en la base $\{|q\rangle\}$.

$$\langle q|\hat{p}|q'\rangle = \int dp \langle q|\hat{p}|p\rangle \langle p|q'\rangle = \frac{1}{2\pi\hbar} \int dp p \exp\left(\frac{i}{\hbar}p(q'-q)\right) \quad (9.50)$$

Podemos entonces escribir

$$\langle q|\hat{p}|q'\rangle = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dq} \delta(q-q') = \langle q|\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dq}|q'\rangle \quad (9.51)$$

De esta manera tenemos en la base $\{|q\rangle\}$

$$\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dq} \quad (9.52)$$

Esta es la fórmula que usábamos para expresar al operador impulso en mecánica ondulatoria. En cuanto a la acción de \hat{p} sobre un estado $|\psi\rangle$,

$$\hat{p}|\psi\rangle \equiv |\phi\rangle \quad (9.53)$$

$$\begin{aligned} \langle q|\phi\rangle &= \langle q|\hat{p}|\psi\rangle = \int dp \langle q|\hat{p}|p\rangle \langle p|\psi\rangle \\ &= \int dp p \langle q|p\rangle \langle p|\psi\rangle \\ &= \int dp dq' p \langle q|p\rangle \langle p|q'\rangle \langle q'|\psi\rangle \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int dp dq' p \psi(q') \exp\left(-\frac{i}{\hbar} p(q - q')\right) \\ &= \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dq} \int dq' \psi(q') \delta(q - q') \end{aligned} \quad (9.54)$$

O sea que podemos poner

$$\phi(q) = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dq} \psi(q) \quad (9.55)$$

Clase 10

En clases pasadas vimos que cuando medíamos un observable \mathcal{A} en un sistema en el estado $|\psi\rangle$ obteníamos como resultado un valor a_n correspondiente a un autovalor del operador hermítico asociado a \mathcal{A} , \hat{A} . Inmediatamente después de la medida, el sistema quedaba en un estado

$$|\psi\rangle_{desp} = \frac{1}{\|\mathcal{P}_n|\psi\rangle\|} \mathcal{P}_n|\psi\rangle \quad (10.1)$$

donde \mathcal{P}_n es el proyector sobre el subespacio $\{|ni\rangle\}$ de autofunciones de \hat{A} con autovalor a_n , suponiendo que éstas sean degeneradas ($i = 1, 2, \dots, r$)

$$\mathcal{P}_n = \sum_i |ni\rangle\langle ni| \quad (10.2)$$

En esta clase trataremos de responder a las preguntas: ¿Podemos medir simultáneamente con \mathcal{A} otro observable \mathcal{B} ? ¿Cuántos observables podemos medir simultáneamente? ¿En qué estado queda el sistema inmediatamente después de medirlos?⁷

Consideremos entonces dos observables \mathcal{A} y \mathcal{B} ,

$$\begin{aligned} \hat{A}|\psi_n\rangle &= a_n|\psi_n\rangle \\ \hat{B}|\phi_m\rangle &= b_m|\phi_m\rangle \end{aligned} \quad (10.3)$$

Por simplicidad comenzaremos por discutir un caso en que no haya degeneración alguna. Supongamos que tengo un estado $|\Lambda\rangle$ en el que al hacer una medida, tengo certeza absoluta en la medida, $(\Delta A)^2 = 0$.

⁷Conviene señalar en que como, estrictamente, estamos trabajando a tiempo fijo, *simultáneamente*, en lo que sigue, debe ser tomado no en el sentido temporal que le damos en castellano sino en el sentido de su raíz latina, *simul juntamente*. Quizá sería más apropiado escribir de dos medidas hechas *a la vez*.

Esto implica que $|\Lambda\rangle$ es una autofunción de \hat{A} . Si lo mismo sucede al medir \mathcal{B} ($(\Delta B)^2 = 0$) deberá suceder que $|\Lambda\rangle$ también sea autofunción de \hat{B} . Tenemos entonces

$$\begin{aligned}\hat{A}|\Lambda\rangle &= a_n|\Lambda\rangle \\ \hat{B}|\Lambda\rangle &= b_m|\Lambda\rangle\end{aligned}\tag{10.4}$$

Es evidente que

$$|\Lambda\rangle = |\psi_n\rangle = |\phi_m\rangle\tag{10.5}$$

Es decir que para tener certeza absoluta en la medida simultánea de \mathcal{A} y \mathcal{B} es necesario que los operadores \hat{A} y \hat{B} tengan una base común de autofunciones. Como veremos, el caso degenerado es apenas más complicado de demostrar.

Teorema: \hat{A} y \hat{B} tienen una base común de autofunciones si y solo si $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$

(i) Si la base es común a \hat{A} y $\hat{B} \Rightarrow [\hat{A}, \hat{B}] = 0$

Para probarlo, consideremos

$$\hat{A}\hat{B}|\phi_n\rangle = b_n\hat{A}|\phi_n\rangle = b_n a_n |\phi_n\rangle\tag{10.6}$$

Por otro lado

$$\hat{B}\hat{A}|\phi_n\rangle = a_n\hat{B}|\phi_n\rangle = a_n b_n |\phi_n\rangle\tag{10.7}$$

de manera que sustrayendo ambas ecuaciones tenemos

$$(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})|\phi_n\rangle = 0\tag{10.8}$$

Dado que a cualquier estado $|\Lambda\rangle$ lo puedo escribir como

$$|\Lambda\rangle = \sum_n c_n |\phi_n\rangle\tag{10.9}$$

la ecuación (10.8) implica que para todo estado

$$[\hat{A}, \hat{B}]|\Lambda\rangle = 0\tag{10.10}$$

es decir que en todo el espacio de Hilbert del sistema vale que

$$[\hat{A}, \hat{B}] = 0\tag{10.11}$$

(ii) Si $[\hat{A}, \hat{B}] = 0 \Rightarrow \hat{A}$ y \hat{B} tienen una base común.

(ii-a) Caso no-degenerado

Consideremos a las autofunciones ϕ_n de \hat{A} ,

$$\hat{A}|\phi_n\rangle = a_n|\phi_n\rangle \quad (10.12)$$

Como los operadores conmutan,

$$\hat{A}(\hat{B}|\phi_n\rangle) = \hat{B}(\hat{A}|\phi_n\rangle) = a_n(\hat{B}|\phi_n\rangle) \quad (10.13)$$

Es decir que $\hat{B}|\phi_n\rangle$ es autofunción de \hat{A} con autovalor a_n y por ser un caso no degenerado, no puede más que diferir en una constante de $|\phi_n\rangle$. Llamando a tal constante b_n ,

$$\hat{B}|\phi_n\rangle = b_n|\phi_n\rangle \quad (10.14)$$

(ii-b) Caso degenerado

Tenemos

$$\hat{A}|\phi_n^j\rangle = a_n|\phi_n^j\rangle, \quad j = 1, 2, \dots, r \quad (10.15)$$

Consideremos

$$\langle \phi_n^i | \hat{B} | \phi_m^j \rangle = \frac{1}{a_n} \langle \phi_n^i | \hat{A} \hat{B} | \phi_m^j \rangle \quad (10.16)$$

Tenemos también

$$\langle \phi_n^i | \hat{B} | \phi_m^j \rangle = \frac{1}{a_m} \langle \phi_n^i | \hat{B} \hat{A} | \phi_m^j \rangle \quad (10.17)$$

Como los operadores conmutan, los elementos de matriz en los lados derechos de (10.16) y (10.17) coinciden. Restándolos obtenemos

$$0 = (a_n - a_m) \langle \phi_n^i | \hat{B} | \phi_m^j \rangle \quad (10.18)$$

Vemos que si $n \neq m$ entonces $\langle \phi_n^i | \hat{B} | \phi_m^j \rangle \equiv B_{nm}^{ij} = 0$. Entonces, B_{nm}^{ij} nos define una matriz diagonal por bloques,

$$\begin{pmatrix} (B_{11}^{ij}) & 0 & \dots & 0 \\ 0 & (B_{22}^{ij}) & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & 0 & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & (B_{nn}^{ij}) \end{pmatrix} \quad (10.19)$$

Tomemos un bloque dado, digamos el B_{NN}^{ij} ,

$$B_{NN}^{ij} = \begin{pmatrix} B_{NN}^{11} & \cdots & B_{NN}^{1r} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ B_{NN}^{r1} & \cdots & B_{NN}^{rr} \end{pmatrix} \quad (10.20)$$

Como \hat{B} es hermítico, podemos diagonalizar el bloque y llevarlo a la forma

$$B_{NN}^{ij} = b_i \delta^{ij} \quad (10.21)$$

Así podemos diagonalizar uno a uno cada bloque y finalmente llegamos a que \hat{B} es diagonal en una base $|\tilde{\phi}_n^j\rangle$, con los nuevos vectores de la base relacionados con la vieja por alguna matriz S ,

$$|\tilde{\phi}_n^j\rangle = S|\phi_n^j\rangle \quad (10.22)$$

Es fácil ver que en esta nueva base \hat{A} sigue siendo diagonal por lo que encontramos una base común a ambos. En efecto, en el subespacio $\{|\phi_N^i\rangle\}$, el operador \hat{A} es equivalente a $a_N I$ con I el operador identidad,

$$\hat{A} \equiv a_N I \quad (10.23)$$

Multiplicando ambos miembros, a izquierda por S^{-1} y a derecha por S se tiene, siempre en el mismo subespacio,

$$S^{-1} \hat{A} S \equiv a_N I \quad (10.24)$$

con lo que

$$\langle \phi_N^i | S^{-1} \hat{A} S | \phi_N^j \rangle = a_N \langle \phi_N^i | \phi_N^j \rangle \quad (10.25)$$

o

$$\langle \tilde{\phi}_N^i | \hat{A} | \tilde{\phi}_N^j \rangle = a_N \delta^{ij} \quad (10.26)$$

Se dice que \hat{A} y \hat{B} son operadores compatibles (\mathcal{A} y \mathcal{B} observables compatibles) si ambos se pueden medir con certeza absoluta simultáneamente.

Por lo que vimos más arriba, para ser compatibles los operadores deben conmutar.

Nota: Vemos entonces que \hat{p} y \hat{q} no son operadores compatibles.

Para simplificar la notación llamemos $|a_n b_m i\rangle$ a la base común a los operadores \hat{A} y \hat{B} , con autovalores a_n y b_m respectivamente y con degeneración $i = 1, 2, \dots, r$. Un estado $|\psi\rangle$ del sistema podrá entonces escribirse como

$$|\psi\rangle = \sum_{m,n,i} c_{nm}^i |a_n b_m i\rangle \quad (10.27)$$

La probabilidad de que al medir \mathcal{A} sobre el estado $|\psi\rangle$ obtengamos el valor a_n es

$$P(a_n) = \sum_{m,i} |c_{nm}^i|^2 \quad (10.28)$$

Inmediatamente después de hecha la medida el sistema estará en un estado

$$|\psi\rangle_{desp} = \frac{1}{\mathcal{N}} \mathcal{P}_n |\psi\rangle \quad (10.29)$$

con $\mathcal{N} = \|\mathcal{P}_n |\psi\rangle\|$. Es fácil ver que

$$|\psi\rangle_{desp} = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{p,j} |a_n b_p j\rangle \langle a_n b_p j | \psi\rangle = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{p,j} c_{np}^j |a_n b_p j\rangle \quad (10.30)$$

Como el estado $|\psi\rangle_{desp}$ está normalizado, vemos que \mathcal{N} está dado por

$$\mathcal{N}^2 = \sum_{p,j} |c_{np}^j|^2 = P(a_n) \quad (10.31)$$

Si ahora medimos \mathcal{B} sobre $|\psi\rangle_{desp}$, la probabilidad de obtener b_m es

$$P(b_m) = \frac{1}{\mathcal{N}^2} \sum_j |c_{nm}^j|^2 \quad (10.32)$$

Usando este resultado y la fórmula (10.31) vemos que la probabilidad de obtener como resultado de la medida simultánea de \mathcal{A} y \mathcal{B} los valores a_n y b_m será entonces

$$P(a_n, b_m) = P(a_n)P(b_m) = \sum_j |c_{nm}^j|^2 \quad (10.33)$$

En cuanto al estado final, está dado por

$$\begin{aligned} |\psi\rangle_{desp\ desp} &= \frac{1}{\mathcal{N}'} \mathcal{P}_m |\psi\rangle_{desp} \\ &= \frac{1}{\mathcal{N}\mathcal{N}'} \sum_{q,k,j,r} |a_r b_m k\rangle \langle a_r b_m k | a_n b_q j\rangle c_{nq}^j \end{aligned} \quad (10.34)$$

o

$$|\psi\rangle_{desp\ desp} = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_j c_{nm}^j |a_n b_m j\rangle \quad (10.35)$$

con

$$\tilde{\mathcal{N}} = \sum_j |c_{nm}^j|^2 \quad (10.36)$$

Concluiremos definiendo un conjunto completo de observables que conmutan (CCOC):

Cuando los observables $\mathcal{A}, \mathcal{B}, \mathcal{C}, \dots$ poseen una y solo una base en común se dice que los operadores asociados $\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}, \dots$ forman un conjunto completo de operadores que conmutan (CCOC). Se los llama operadores compatibles.

El CCOC es un conjunto de operadores que conmutan dos a dos tal que la base es única en \mathcal{H} . Cualquier otro observable \mathcal{R} tendrá asociado un operador \hat{R} que podrá escribirse como

$$\hat{R} = \hat{R}(\hat{A}, \hat{B}, \dots) \quad (10.37)$$

Operadores que no conmutan

Consideremos dos operadores \hat{A} y \hat{B} asociados a dos observables, tal que su conmutador está dado por:

$$[\hat{A}, \hat{B}] = i\hat{C} \quad (10.38)$$

(Hemos definido a \hat{C} de manera que $\hat{C} = \hat{C}^\dagger$). También será útil definir un “anticonmutador”:

$$\{\hat{A}, \hat{B}\} = \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A} = \hat{F} \quad (10.39)$$

En clases pasadas definimos las dispersiones cuadráticas de estos operadores para un sistema cuántico en un estado $|\psi\rangle$:

$$\Delta A^2 = \langle \psi | (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle)^2 | \psi \rangle = \|(\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle)|\psi\rangle\|^2 \quad (10.40)$$

$$\Delta B^2 = \langle \psi | (\hat{B} - \langle \hat{B} \rangle)^2 | \psi \rangle = \|(\hat{B} - \langle \hat{B} \rangle)|\psi\rangle\|^2 \quad (10.41)$$

Para simplificar la notación sobrentenderemos que el sistema está en el estado $|\psi\rangle$ y escribiremos simplemente

$$\Delta A^2 = \langle (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle)^2 \rangle = \|\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle\|^2 \quad (10.42)$$

$$\Delta B^2 = \langle (\hat{B} - \langle \hat{B} \rangle)^2 \rangle = \|\hat{B} - \langle \hat{B} \rangle\|^2 \quad (10.43)$$

Por la desigualdad de Schwartz podemos escribir

$$\begin{aligned} \Delta A^2 \Delta B^2 &= \|\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle\|^2 \|\hat{B} - \langle \hat{B} \rangle\|^2 \\ &\geq |(\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle, \hat{B} - \langle \hat{B} \rangle)|^2 \end{aligned} \quad (10.44)$$

Al producto escalar en la izquierda de la segunda línea de la ecuación anterior podemos escribirlo así:

$$\begin{aligned} (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle, \hat{B} - \langle \hat{B} \rangle) &= \langle \hat{A} \hat{B} \rangle + \langle \hat{A} \rangle \langle \hat{B} \rangle \\ -2\langle \hat{A} \rangle \langle \hat{B} \rangle &= \langle \hat{A} \hat{B} \rangle - \langle \hat{A} \rangle \langle \hat{B} \rangle \end{aligned} \quad (10.45)$$

El producto $\hat{A}\hat{B}$ puede ser escrito en términos de \hat{C} y \hat{F} en la forma

$$\hat{A}\hat{B} = \frac{1}{2}\hat{F} + \frac{i}{2}\hat{C} \quad (10.46)$$

de manera que (10.45) puede ponerse como

$$(\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle, \hat{B} - \langle \hat{B} \rangle) = \frac{1}{2}\langle \hat{F} \rangle - \langle \hat{A} \rangle \langle \hat{B} \rangle + \frac{i}{2}\langle \hat{C} \rangle \quad (10.47)$$

y luego

$$\Delta A^2 \Delta B^2 \geq \left| \frac{1}{2}\langle \hat{F} \rangle - \langle \hat{A} \rangle \langle \hat{B} \rangle + \frac{i}{2}\langle \hat{C} \rangle \right|^2 \quad (10.48)$$

Como los dos primeros términos del lado derecho de la desigualdad son reales,

$$\Delta A^2 \Delta B^2 \geq \left(\frac{1}{2}\langle \hat{F} \rangle - \langle \hat{A} \rangle \langle \hat{B} \rangle \right)^2 + \left(\frac{1}{2}\langle \hat{C} \rangle \right)^2 \quad (10.49)$$

o

$$\Delta A^2 \Delta B^2 \geq \frac{1}{4} \langle \hat{C} \rangle^2 \quad (10.50)$$

Si consideramos por ejemplo $\hat{A} = \hat{p}$ y $\hat{B} = \hat{q}$, sabemos que $\hat{C} = -\hbar$ y entonces llegamos a la desigualdad (principio de incerteza):

$$\Delta p^2 \Delta q^2 \geq \frac{1}{4} \hbar^2 \quad (10.51)$$

o

$$\Delta p \Delta q \geq \frac{1}{2} \hbar \quad (10.52)$$

Clase 11

Cambios de observador

Sea \hat{q} el operador posición,

$$\hat{q}|q\rangle = q|q\rangle \quad (11.1)$$

$$\langle q|q'\rangle = \delta(q - q') \quad (11.2)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dq |q\rangle \langle q| = 1 \quad (11.3)$$

de manera que cualquier estado $|\psi\rangle$ puede ser escrito como

$$|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dq \psi(q) |q\rangle \quad (11.4)$$

Consideremos ahora dos observadores, \mathcal{O} y \mathcal{O}' (como siempre trabajamos a tiempo fijo $t = t_0$) que utilizan para hacer sus medidas sistemas de referencia diferentes (por ejemplo uno rotado respecto del otro, o trasladado, o con una escala diferente, etc). El espacio de Hilbert del sistema que estos dos observadores van a estudiar es el mismo, los operadores asociados con los observables son formalmente los mismos (por ejemplo, si en un sistema el operador es proporcional a la derivada respecto de x en el otro será proporcional a la derivada respecto de x'). Pero al hacer una medición, los observadores obtendrán resultados distintos. En particular, si por ejemplo miden la posición, o la miden sobre el mismo estado y obtienen resultados distintos o, si pretendieran obtener el mismo número, deben medirla sobre estados distintos. Nosotros seguiremos en nuestro desarrollo teórico este segundo camino. (Para relacionarlo con algo conocido basta recordar el

caso de una rotación de vectores: nos enseñaron a rotar al sistema o, alternativamente, rotar a los vectores).

Llamemos \hat{q} al operador posición en el sistema del observador \mathcal{O} y \hat{q}' a aquel del observador \mathcal{O}' , $|q\rangle$ y $|q'\rangle$ a los dos autofunciones diferentes que dan el mismo resultado al medir usando sistemas de referencia distintos,

$$\hat{q}|q\rangle = q|q\rangle, \quad \hat{q}'|q'\rangle = q|q'\rangle \quad (11.5)$$

Pensaremos ahora en un cambio de base entre las autofunciones de \hat{q} y las de \hat{q}' :

$$|q'\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dq \langle q|q'\rangle |q\rangle \quad (11.6)$$

Esta relación entre $|q\rangle$ y $|q'\rangle$ puede ser escrita en la forma

$$|q'\rangle = U|q\rangle \quad (11.7)$$

con U la operación que cambia los estados según los observadores \mathcal{O} y \mathcal{O}' ,

$$\langle q|q'\rangle = \langle q|U|q\rangle \quad (11.8)$$

Insertando $U^{-1}U = 1$ en (11.5) tenemos

$$\hat{q}|q\rangle = U^{-1}U\hat{q}U^{-1}U|q\rangle = U^{-1}U\hat{q}U^{-1}|q'\rangle \quad (11.9)$$

Tomando esta igualdad y multiplicándola a izquierda por U podemos escribir

$$qU|q\rangle = U\hat{q}U^{-1}|q'\rangle = q|q'\rangle \quad (11.10)$$

de manera que si escribimos

$$\hat{q}' \equiv U\hat{q}U^{-1} \quad (11.11)$$

la ecuación (11.10) se hace consistente con la segunda de las ecuaciones (11.5):

$$\hat{q}'|q'\rangle = q|q'\rangle \quad (11.12)$$

Es fácil ver que U es un operador unitario. En efecto, a partir de la definición (11.7) tenemos

$$\langle q_1| = \langle q_1|U^\dagger \quad (11.13)$$

de manera que

$$\delta(q_1 - q_2) = \langle q_1 | q_2 \rangle' = \langle q_1 | U^\dagger U | q_2 \rangle \quad (11.14)$$

por lo que necesariamente

$$U^\dagger U = 1 \quad (11.15)$$

tenemos entonces dos fórmulas básicas para el cambio de sistema. Una da el cambio del autovector y la otra la del operador. Son formalmente idénticas a las que nos daban un cambio de base para autovectores y matrices de dimensión finita:

$$|q\rangle' = U|q\rangle, \quad \hat{q}' \equiv U\hat{q}U^{-1} \quad (11.16)$$

Un ejemplo: las traslaciones

Un ejemplo de operador U con el que ya tratamos es el del operador traslación

$$U(a) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}a\hat{p}\right) \quad (11.17)$$

$$U(a)|q\rangle = |q+a\rangle \quad (11.18)$$

Supongamos que \mathcal{O} y \mathcal{O}' representan observadores midiendo en sistemas trasladados uno del otro en una cantidad a . Entonces si \mathcal{O} mide q_0 ,

$$\hat{q}|q_0\rangle = q_0|q_0\rangle \quad (11.19)$$

es fácil ver que para obtener el mismo número que \mathcal{O} , \mathcal{O}' debe medir sobre un estado

$$|q_0\rangle' = |q_0+a\rangle \quad (11.20)$$

Así se obtiene el mismo resultado q_0 . En efecto, tenemos

$$\hat{q}' = U(a)\hat{q}U^{-1}(a) \quad (11.21)$$

de manera que

$$\begin{aligned} \hat{q}'|q_0+a\rangle &= U(a)\hat{q}U^{-1}(a)|q_0+a\rangle = U(a)\hat{q}|q_0\rangle \\ &= q_0U(a)|q_0\rangle = q_0|q_0\rangle' = q_0|q_0+a\rangle \end{aligned} \quad (11.22)$$

Cualquiera sea la operación que efectúa U , dependerá de uno o más parámetros (como el parámetro a en el caso de las traslaciones). Si consideramos un parámetro infinitesimal ϵ , podemos pensar en un desarrollo en serie

$$U(\epsilon) = U(0) + \hat{A}\epsilon + \hat{B}\epsilon^2 + \dots \quad (11.23)$$

Por convención diremos que cuando el parámetro es 0 no hay operación, $U(0) = I$ de manera que si trabajamos a orden ϵ tendremos

$$U(\epsilon) = I + \hat{A}\epsilon \quad (11.24)$$

$$U^{-1}(\epsilon) = I - \hat{A}\epsilon = U^\dagger \quad (11.25)$$

por lo que

$$\hat{A}^\dagger = -\hat{A} \quad (11.26)$$

Vemos entonces que conviene escribir $\hat{A} = -\frac{i}{\hbar}\hat{G}$ de manera de trabajar con operadores hermíticos (y una potencia de \hbar como en el caso de las traslaciones)

$$\hat{G}^\dagger = \hat{G} \quad (11.27)$$

(en el caso de las traslaciones vemos que $\hat{G} = \hat{p}$). Tenemos entonces

$$U = 1 - \frac{i}{\hbar}\hat{G}\epsilon \quad (11.28)$$

A \hat{G} se lo llama *generador de transformaciones infinitesimales*. Si se trata de generar una transformación finita con un parámetro θ , puedo escribir $\epsilon = \theta/N$, con N suficientemente grande como para que ϵ sea infinitesimal. Entonces, podemos escribir a la transformación finita $U(\theta)$ como el producto de N transformaciones infinitesimales con N suficientemente grande:

$$U(\theta) = \lim_{N \rightarrow \infty} U(\theta/N)^N = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{i}{\hbar}\hat{G}\frac{\theta}{N}\right)^N = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{G}\theta\right) \quad (11.29)$$

donde hemos usada la fórmula que inmortalizó Euler para escribir un exponencial. También podemos expresar el cambio de los operadores utilizando los generadores:

$$\begin{aligned} \hat{q}' &= U(\epsilon)\hat{q}U^{-1}(\epsilon) = \left(1 - \frac{i}{\hbar}\hat{G}\epsilon\right)\hat{q}\left(1 + \frac{i}{\hbar}\hat{G}\epsilon\right) \\ &= \hat{q} - \frac{i}{\hbar}[\hat{G}, \hat{q}]\epsilon + O(\epsilon^2) \end{aligned} \quad (11.30)$$

de manera que

$$\delta\hat{q} = \hat{q}' - \hat{q} = -\frac{i}{\hbar}[\hat{G}, \hat{q}]\epsilon \quad (11.31)$$

Vemos que en el caso de una traslación (a lo largo del eje x), como $\hat{G} = \hat{p} = (\hbar/i)(d/dx)$

$$\delta\hat{q} = \hat{q}' - \hat{q} = -\frac{i}{\hbar}[\hat{p}, \hat{q}]\epsilon = -\epsilon I \quad (11.32)$$

de manera que para los autovalores tendremos

$$q' = q - \epsilon \quad (11.33)$$

que es la fórmula adecuada para relacionar la medida de la posición en un sistema y en otro corrido respecto del primero en la cantidad ϵ .

Nuevamente terminamos este ejemplo recopilando las dods fórmulas que dan el cambio infinitesimal de autoestados y operadores:

$$\delta|q\rangle = -\frac{i\epsilon}{\hbar}\hat{G}|q\rangle, \quad \delta\hat{q} = -\frac{i}{\hbar}[\hat{G}, \hat{q}]\epsilon \quad (11.34)$$

Noción de esquema

Sea $|\psi\rangle_1$ un estado dado y \hat{A}_1 un operador asociado a cierto observable. Sea $|\psi\rangle_2$ otro estado posible del sistema, “conectado” a $|\psi\rangle_1$ por una transformación lineal \hat{U}_{21} que mantiene la norma:

$$|\psi\rangle_2 = \hat{U}_{21}|\psi\rangle_1 \quad (11.35)$$

De la condición

$${}_1\langle\psi|\psi\rangle_1 = {}_2\langle\psi|\psi\rangle_2 \quad (11.36)$$

Resulta que \hat{U}_{21} es unitario,

$$\hat{U}_{21}^\dagger \hat{U}_{21} = I \quad (11.37)$$

¿Existirá algún operador \hat{A}_2 que actuando sobre $|\psi\rangle_2$ me de el mismo resultado que cuando \hat{A}_1 actúa sobre $|\psi\rangle_1$? Cuando hablamos del “mismo resultado” queremos decir que

$${}_1\langle\psi|\hat{A}_1|\psi\rangle_1 = {}_2\langle\psi|\hat{A}_2|\psi\rangle_2 \quad (11.38)$$

o, usando (11.35),

$${}_1\langle\psi|\hat{A}_1|\psi\rangle_1 = {}_1\langle\psi|\hat{U}_{21}^\dagger\hat{A}_2\hat{U}_{21}|\psi\rangle_1 \quad (11.39)$$

Es decir que para que \hat{A}_2 de la misma medida para todo estado debe ser

$$\hat{A}_2 = \hat{U}_{21}\hat{A}_1\hat{U}_{21}^\dagger \quad (11.40)$$

Habíamos visto ya que en la mecánica cuántica había cierta ambigüedad con las funciones de onda: dos que diferían en una fase constante nos daban resultados idénticos para la medida de observables. Ahora vemos que hay una ambigüedad más amplia: el valor medio del operador \hat{A}_1 en el estado $|\psi\rangle_1$ da el mismo resultado que el de \hat{A}_2 en el estado $|\psi\rangle_2$.

Hablaremos en relación a lo anterior de **esquemas**⁸: el análisis de un sistema se puede hacer en el esquema 1 o en el esquema 2. En realidad, hay infinitos esquemas posibles, tantos como operadores lineales unitarios U .

Evolución temporal

Postulado 7: El espacio de Hilbert \mathcal{H} de los estados de un sistema cuántico en un instante t arbitrario es idéntico al de los estados del sistema en un instante “inicial” t_0 .

Introduzcamos un esquema S y un esquema H de la siguiente manera:

- En el esquema S los estados evolucionan en el tiempo, $|\psi(t)\rangle_S$, y los operadores son independientes del tiempo, $\hat{A}(t) = \hat{A}(t_0)$.

⁸En inglés se habla de diferentes **pictures**.

- En el esquema H los estados no evolucionan en el tiempo, $|\psi(t)\rangle_H = |\psi(t_0)\rangle_H$ pero los operadores sí: $\hat{A}(t) \neq \hat{A}(t_0)$.

Los esquemas S y H son conocidos como esquema de Schrödinger y esquema de Heisenberg por razones que quedarán claras pronto. Para encontrar el operador $\hat{U}(t, t_0)$ que ligue estados y operadores, en particular

$$\hat{q}_H(t) = \hat{U}^\dagger(t, t_0) \hat{q}_S \hat{U}(t, t_0) \quad (11.41)$$

notemos que si hay invarianza ante traslaciones en el tiempo debe ser

$$\hat{U}(t, t_0) = \hat{U}(t - t_0) \quad (11.42)$$

Llamemos \hat{H} al generador infinitesimal de traslaciones en el tiempo. Entonces podremos escribir a \hat{U} en la forma

$$\hat{U}(t - t_0) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}(t - t_0)\hat{H}\right) \quad (11.43)$$

y para el operador posición tenemos por ejemplo,

$$\hat{q}_H(t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar}(t - t_0)\hat{H}\right) \hat{q}_S \exp\left(-\frac{i}{\hbar}(t - t_0)\hat{H}\right) \quad (11.44)$$

Vemos que, como estaba implícito en la notación, \hat{H} es independiente de t

$$\hat{H}_H(t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar}(t - t_0)\hat{H}(t_0)\right) \hat{H}_S(t_0) \exp\left(-\frac{i}{\hbar}(t - t_0)\hat{H}(t_0)\right) \quad (11.45)$$

Hemos usado aquí que en general $\hat{A}_S(t_0) = A_H(t_0)$ y que el exponencial de \hat{H} conmuta con \hat{H} .

Postulado 8 (en el esquema de Heisenberg): Sea un intervalo durante el cual **no** se hacen medidas.

- El estado $|\psi\rangle_H$ del sistema es el mismo en todo el intervalo.
- Si el sistema esta “aislado”, hay invarianza frente a traslaciones en el tiempo y el observable \mathcal{A} tiene un operador asociado $\hat{A}_H(t)$ que evoluciona en el tiempo según la fórmula

$$\hat{A}_H(t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar}(t - t_0)\hat{H}(t_0)\right) \hat{A}_H(t_0) \exp\left(-\frac{i}{\hbar}(t - t_0)\hat{H}(t_0)\right) \quad (11.46)$$

Al operador \hat{H} , generador de las traslaciones infinitesimales en el tiempo lo llamaremos *Hamiltoniano* del sistema y al observable asociado a este operador lo llamaremos *energía*.

Es natural haber identificado al generador \hat{H} con el Hamiltoniano conectado con el observable energía si recordamos que en mecánica clásica la energía es la constante de movimiento asociada con la invarianza ante traslaciones en el tiempo.

De la ec.(11.46) es fácil ver, teniendo cuidado en respetar el orden en que aparecen los operadores al derivar, que

$$\frac{d\hat{A}_H(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar}[\hat{H}, \hat{A}_H(t)] \quad (11.47)$$

De aquí vemos que si $[\hat{H}, \hat{A}_H(t)] = 0$ entonces \mathcal{A} es un observable que se mantiene constante en el tiempo, i.e., es una constante de movimiento.

Supongamos que $|\psi\rangle_H$ es un autoestado de $\hat{A}(t_0)$. Si \mathcal{A} es constante de movimiento entonces $\hat{A}(t) = \hat{A}(t_0)$ y $|\psi\rangle_H$ es autoestado de \hat{A}_H en todo instante.

Clase 12

Evolución temporal

Ya a esta altura solo resta convencernos que existe un operador unitario $\hat{U}(t)$ que cumple

$$\hat{A}_S(t) = \hat{U}(t)\hat{A}_H(t)\hat{U}^\dagger(t) \quad (12.1)$$

tal que $\hat{A}_S(t) = \hat{A}_S(t_0)$. De la fórmula (11.46) es fácil ver que el operador adecuado es

$$\hat{U}(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right) \quad (12.2)$$

En efecto, tenemos

$$\begin{aligned} \hat{A}_S(t) &= \hat{U}(t) \exp\left(\frac{i}{\hbar}(t-t_0)\hat{H}\right)\hat{A}_H(t_0)\exp\left(-\frac{i}{\hbar}(t-t_0)\hat{H}\right)\hat{U}^\dagger(t) \\ &= \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right) \exp\left(\frac{i}{\hbar}(t-t_0)\hat{H}\right) \hat{A}_H(t_0) \times \\ &\quad \exp\left(-\frac{i}{\hbar}(t-t_0)\hat{H}\right) \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right) \\ &= \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t_0\right)\hat{A}_H(t_0) \exp\left(\frac{i}{\hbar}\hat{H}t_0\right) \\ &= \hat{A}_S(t_0) \end{aligned} \quad (12.3)$$

Es decir

$$\hat{A}_S(t) = \hat{A}_S(t_0) \quad (12.4)$$

como debe ser en el esquema de Schrödinger en el que los operadores son independientes del tiempo.

En resumen, para cambiar de esquema a los operadores tenemos

$$\hat{A}_S = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right)\hat{A}_H \exp\left(\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right) \quad (12.5)$$

y para cambiar de esquema a los estados,

$$|\psi(t)\rangle_S = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right)|\psi\rangle_H \quad (12.6)$$

Es fácil ver que $|\psi(t)\rangle_S$ obedece la siguiente ecuación de evolución temporal:

$$\frac{d|\psi(t)\rangle_S}{dt} = -\frac{i}{\hbar}\hat{H}|\psi(t)\rangle_S \quad (12.7)$$

que podemos escribir de manera sugestiva como

$$\hat{H}|\psi(t)\rangle_S = \hbar i \frac{d|\psi(t)\rangle_S}{dt} \quad (12.8)$$

Proyectaremos esta ecuación sobre la base $|q\rangle_S$ del operador \hat{q} en el esquema de Schrödinger. Notemos que como el operador \hat{q} está en el esquema de Schrödinger es independiente del tiempo por lo que sus autofunciones también lo son. Entonces

$${}_S\langle q|\hat{H}|\psi(t)\rangle_S = \hbar i {}_S\langle q|\frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle_S = \hbar i \frac{\partial}{\partial t} {}_S\langle q|\psi(t)\rangle_S \quad (12.9)$$

Utilizando la notación $\langle q|\psi(t)\rangle_S = \psi(q, t)$ tendremos finalmente

$$\hat{H}\psi(q, t) = \hbar i \frac{\partial \psi(q, t)}{\partial t} \quad (12.10)$$

que no es otra que la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo. En el marco de los postulados de la mecánica cuántica esta ecuación ha surgido del estudio de la evolución temporal de los estados.

Una propiedad importante de los distintos esquemas se refiere a los autovalores. Consideremos un autoestado de un operador $\hat{A}_H(t)$ en el esquema de Heisenberg:

$$\hat{A}_H(t)|a\rangle_H = a|a\rangle_H \quad (12.11)$$

Multiplicando por $\exp(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t)$ a izquierda

$$\exp(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t)\hat{A}_H \exp(\frac{i}{\hbar}\hat{H}t) \exp(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t)|a\rangle_H = a \exp(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t)|a\rangle_H \quad (12.12)$$

y usando que

$$|a\rangle_S = \exp(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t)|a\rangle_H, \quad (12.13)$$

tenemos

$$\hat{A}_S|a\rangle_S = a|a\rangle_S \quad (12.14)$$

Vemos que \hat{A}_H y \hat{A}_S tienen los mismos autovalores. Este es un resultado muy importante:

Los autovalores del observable son independientes del esquema.

Es decir que el resultado de las medidas sera, como era de esperar si la noción de esquema tiene algún sentido, independiente de cuál esquema utilicemos.

Ecuación de Ehrenfest

Por definición de esquema tenemos que

$${}_S\langle\psi(t)|\hat{A}_S|\psi(t)\rangle_S = {}_H\langle\psi|\hat{A}_H(t)|\psi\rangle_H \quad (12.15)$$

que para simplificar notación escribiremos así:

$$\langle\hat{A}_S\rangle = \langle\hat{A}_H\rangle \quad (12.16)$$

De (12.16) podemos deducir, ya que los estados en el esquema de Heisenberg no dependen del tiempo, que

$$\hbar i \frac{d\langle\hat{A}_S\rangle}{dt} = \langle\hbar i \frac{d\hat{A}_H}{dt}\rangle = \langle[\hat{H}, \hat{A}_H]\rangle \quad (12.17)$$

Si insertamos en el conmutador la identidad escrita así:

$$I = \exp(\frac{i}{\hbar}\hat{H}t) \exp(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t) \quad (12.18)$$

es fácil ver que los estados en el esquema de Heisenberg se pueden escribir en términos de los de Schrödinger usando esos exponentiales con lo que se obtiene

$$\hbar i \frac{d\langle \hat{A}_S \rangle}{dt} = \langle [\hat{H}, \hat{A}_S] \rangle \quad (12.19)$$

que nos da la evolución temporal de los valores medios en el esquema de Schrödinger en una fórmula llamada de Ehrenfest, que establece que la evolución temporal de los valores medios es formalmente idéntica a la que dan las ecuaciones de Hamilton de la mecánica clásica. Por ejemplo si elegimos $\hat{A}_S = \hat{p}$ y aceptamos que $\hat{H} = \hat{p}^2/2m + V$, tenemos

$$\frac{d\langle \hat{p} \rangle}{dt} = \langle -\nabla V \rangle \equiv \langle F \rangle \quad (12.20)$$

Si en cambio elegimos $\hat{A}_S = \hat{q}$,

$$\frac{d\langle \hat{q} \rangle}{dt} = \left\langle \frac{\hat{p}}{m} \right\rangle \quad (12.21)$$

de donde podemos concluir que vale la ecuación de Newton para los valores medios.

$$\langle \mathcal{F} \rangle = m \frac{d^2 \langle \hat{q} \rangle}{dt^2} \quad (12.22)$$

donde \mathcal{F} es el observable “fuerza”.

Cuantificación canónica

Postulado 9: Sea un sistema con análogo clásico en el esquema de Heisenberg.

- Los operadores “básicos” son \hat{p}_i y \hat{q}_i ($i = 1, 2, 3$) que corresponden a los observables *impulsos* y *coordenadas* del sistema y satisfacen

$$[\hat{p}_i, \hat{q}_j] = -\hbar i \delta_{ij}$$

$$[\hat{p}_i, \hat{p}_j] = [\hat{q}_i, \hat{q}_j] = 0$$

- Todo observable \mathcal{A} que en mecánica clásica toma la forma $\mathcal{A}(p, q)$ se describe cuánticamente vía el operador $\hat{A} = \mathcal{A}(\hat{p}, \hat{q})$.

Ejemplo: La energía cinética clásica $T = p^2/2m$ deviene, por el postulado 9

$$\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m} \quad (12.23)$$

Vimos que en la representación de coordenadas se tiene que $\hat{p} = (\hbar/i)\nabla$ de manera que en tal representación

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 \quad (12.24)$$

Nota: Hay en este postulado una ambigüedad. A la cantidad clásica $\mathcal{A} = pq$ le podemos hacer corresponder $\hat{A} = \hat{p}\hat{q}$ o $\hat{A} = \hat{q}\hat{p}$ y no son equivalentes puesto que \hat{p} y \hat{q} en general no conmutan. Una manera de salvar este problema es escribir $\mathcal{A} = (pq + qp)/2$ y entonces definir

$$\hat{A} = \frac{1}{2}(\hat{p}\hat{q} + \hat{q}\hat{p}) \quad (12.25)$$

que es lo que se llama *orden normal* de operadores.

Un ejemplo de cuantificación canónica

Sea una partícula de masa m y carga eléctrica e en un campo electromagnético (\vec{E}, \vec{B}) ,

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}\phi - \frac{1}{c}\frac{\partial\vec{A}}{\partial t} \quad (12.26)$$

$$\vec{B} = \vec{\nabla} \wedge \vec{A} \quad (12.27)$$

con

$$A_\mu = (\phi, \vec{A}) \quad (12.28)$$

el campo de gauge.

El Lagrangiano clásico de la partícula es

$$L = \frac{1}{2}m\dot{\vec{x}}^2 + e j^\mu A_\mu = \frac{1}{2}m\dot{\vec{x}}^2 + e\left(\frac{1}{c}\dot{\vec{x}}\cdot\vec{A} - \phi\right) \quad (12.29)$$

El correspondiente Hamiltoniano clásico tiene la forma

$$H = \vec{p} \cdot \dot{\vec{x}} - L = \frac{1}{2m} \left(\vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{x}, t) \right)^2 + e\phi(\vec{x}, t) \quad (12.30)$$

donde hemos usado

$$\vec{p} = \frac{\partial L}{\partial \dot{\vec{x}}} = m\dot{\vec{x}} + \frac{e}{c} \vec{A} \quad (12.31)$$

De acuerdo con el postulado de cuantificación canónica, el Hamiltoniano *cuántico* del sistema es

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left(\hat{\vec{p}} - \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{x}, t) \right)^2 + e\phi(\vec{x}, t) \quad (12.32)$$

Tomemos el caso de un campo electrostático en que $\vec{B} = 0$ y $\phi = \phi(\vec{x})$,

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} (\hat{\vec{p}})^2 + e\phi(\vec{x}) \quad (12.33)$$

En cambio, para un campo magnético constante con $\phi = 0$ y

$$\vec{A} = \frac{1}{2} \vec{B} \wedge \vec{x}$$

(Hemos tomado $\vec{B} = (0, 0, B)$). Después de un poco de álgebra se llega a

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e}{2m} \vec{B} \cdot (\hat{\vec{x}} \wedge \hat{\vec{p}}) + \frac{e^2}{2mc} B(x^2 + y^2) \quad (12.34)$$

Es fácil ver que en un campo electromagnético no se conserva $\hat{\vec{p}}$ sino $\hat{\vec{p}} - e/c\vec{A}(\vec{x}, t)$,

$$[\hat{H}, \hat{\vec{p}} - \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{x}, t)] = 0 \quad (12.35)$$

Simetrías y conmutadores

Vimos que si un observable \mathcal{A} es conservado el operador asociado \hat{A} conmuta con el hamiltoniano

$$[\hat{A}, \hat{H}] = 0$$

Ahora veremos cómo esta esto ligado con una invarianza del sistema. Consideremos un estado del sistema en el esquema de Schrödinger

$$|\psi(t)\rangle_S = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right)|\psi(0)\rangle_S \quad (12.36)$$

de manera que en la representación de coordenadas $\{|q\rangle\}$

$$\psi(q, t) = \langle q|\psi(t)\rangle_S = \langle q|\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right)|\psi(0)\rangle_S \quad (12.37)$$

Sea \hat{G} el generador de transformaciones infinitesimales de cierta transformación (una traslación - $\hat{G} = \hat{p}$, una rotación, etc). Sabemos que el estado transformado $|q\rangle^\theta$ se puede escribir

$$|q\rangle^\theta = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{G}\theta\right)|q\rangle \quad (12.38)$$

con θ el parámetro de la transformación. En el sistema transformado tendremos

$$\psi(q, t)^\theta = \langle q|\psi(t)\rangle_S^\theta = \langle q|\exp\left(\frac{i}{\hbar}\hat{G}\theta\right)\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right)|\psi(0)\rangle_S^\theta \quad (12.39)$$

Pero tenemos que

$$|\psi(0)\rangle_S^\theta = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{G}\theta\right)|\psi(0)\rangle_S \quad (12.40)$$

con lo que

$$\psi(q, t)^\theta = \langle q|\exp\left(\frac{i}{\hbar}\hat{G}\theta\right)\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right)\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{G}\theta\right)|\psi(0)\rangle_S \quad (12.41)$$

o, usando la ecuación (10.38), para reemplazar el ket en $t = 0$ en el lado derecho por un ket a tiempo t ,

$$\psi(q, t)^\theta = \langle q|\exp\left(\frac{i}{\hbar}\hat{G}\theta\right)\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right)\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{G}\theta\right)\exp\left(\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right)|\psi(t)\rangle_S \quad (12.42)$$

Reescribamos (12.42) de la manera compacta

$$\psi(q, t)^\theta = \langle q|\hat{F}|\psi(t)\rangle_S \quad (12.43)$$

con

$$\hat{F} = \exp\left(\frac{i}{\hbar}\hat{G}\theta\right) \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right) \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{G}\theta\right) \exp\left(\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right)$$

Vemos que si fuera cierta la identidad $\hat{F} = I$ (12.43) devendría

$$\psi(q, t)^\theta = \langle q|\psi(t)\rangle_S = \psi(q, t) \quad (12.44)$$

Es decir que la función de onda en el sistema transformado sería idéntica a aquella en el sistema sin transformar. En otras palabras, el estado del sistema “no se enteraría de la transformación”. Y esto sería cierto para cualquier estado del sistema. Concluimos entonces que si $\hat{F} = I$ el sistema sería invariante ante tal transformación. Pero para que $\hat{F} = I$ es necesario que se cumpla que

$$\exp\left(\frac{i}{\hbar}\hat{G}\theta\right) \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}\theta\right) \exp\left(\frac{i}{\hbar}\hat{G}t\right)$$

Y esta igualdad tiene como condición necesaria y suficiente que \hat{G} y \hat{H} conmuten. Podemos concluir entonces que

La condición necesaria y suficiente para que un sistema con Hamiltoniano \hat{H} sea invariante frente a una transformación cuyo generador infinitesimal es \hat{G} es que

$$[\hat{G}, \hat{H}] = 0 \quad (12.45)$$

Clase 13

El momento angular

En la mecánica clásica, la invarianza de un sistema ante rotaciones (del sistema de coordenadas o de observador, según el punto de vista que se adopte) lleva naturalmente a la definición del vector momento angular como cantidad física que se conserva,

$$\vec{L} = \vec{x} \wedge \vec{p} \quad (13.1)$$

o, en componentes

$$L_i = \varepsilon_{ijk} x_j p_k, \quad i = 1, 2, 3 \quad (13.2)$$

Según las reglas de cuantificación canónica, el operador cuántico asociado es

$$\hat{\vec{L}} = \hat{\vec{x}} \wedge \hat{\vec{p}} \quad (13.3)$$

o en componentes

$$\hat{L}_i = \varepsilon_{ijk} \hat{x}_j \hat{p}_k \quad (13.4)$$

No hay problemas de ambigüedad que requiera un ordenamiento pues la no conmutación entre coordenada e impulso da una contribución simétrica que se anula al ser multiplicada por ε_{ijk} .

Es fácil comprobar que \hat{L}_i es un operador hermítico. En efecto,

$$\hat{L}_i^\dagger = \varepsilon_{ijk} \hat{p}_k^\dagger \hat{x}_j^\dagger = \varepsilon_{ijk} \hat{p}_k \hat{x}_j \quad (13.5)$$

y usando

$$[\hat{x}_i, \hat{p}_j] = \hbar i \delta_{ij} \quad (13.6)$$

tenemos

$$\hat{L}_i^\dagger = \varepsilon_{ijk}(-\hbar i\delta_{kj} + \hat{x}_j\hat{p}_k) = \varepsilon_{ijk}\hat{x}_j\hat{p}_k = \hat{L}_i \quad (13.7)$$

También es fácil ver usando (13.6) que las componentes \hat{L}_i no conmutan entre sí, sino que satisfacen reglas de conmutación de la forma

$$[\hat{L}_i, \hat{L}_j] = \hbar i\varepsilon_{ijk}\hat{L}_k \quad (13.8)$$

De esto deducimos que *no se pueden medir al mismo tiempo con precisión absoluta las tres componentes del momento angular*. No son operadores compatibles. Esto pareciera dificultar el conocimiento de la magnitud del momento angular con precisión (ya que en su módulo intervienen las tres componentes). Sin embargo, dado

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_i\hat{L}_i \quad (13.9)$$

vale

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_i] = 0 \quad (13.10)$$

De manera que \hat{L}^2 y una de las componentes \hat{L}_i sí pueden ser medidas simultáneamente con precisión absoluta.

Por convención suele llamarse \hat{L}_z a la componente que se elige junto a \hat{L}^2 para integrar el CCOC.

Dijimos que en mecánica clásica \vec{L} surgía de analizar la invarianza de un sistema físico ante rotaciones. ¿Qué tiene que ver el operador \hat{L}_i con las rotaciones? Consideremos una rotación infinitesimal (con parámetro ϵ) alrededor del eje 3 $\equiv z$. Un vector \vec{x} se transforma según la matriz de rotaciones $R_z(\epsilon)$

$$\vec{x}' = R_z(\epsilon)\vec{x} \quad (13.11)$$

$$R_z(\epsilon) = \begin{pmatrix} \cos \epsilon & \sin \epsilon & 0 \\ -\sin \epsilon & \cos \epsilon & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \approx \begin{pmatrix} 1 & \epsilon & 0 \\ -\epsilon & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + O(\epsilon^2) \quad (13.12)$$

que podemos escribir

$$R_z(\epsilon) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + \epsilon \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + O(\epsilon^2) \quad (13.13)$$

de manera que

$$\delta\vec{x} = \vec{x}' - \vec{x} = \epsilon \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \epsilon \begin{pmatrix} y \\ -x \\ 0 \end{pmatrix} \quad (13.14)$$

En mecánica cuántica sabemos que para rotar un operador \hat{A} debemos conocer el generador de rotaciones, en este caso alrededor del eje z , \hat{G}_z , y escribir

$$\hat{A}' = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{G}_z\epsilon\right) \hat{A} \exp\left(\frac{i}{\hbar}\hat{G}_z\epsilon\right) \quad (13.15)$$

de manera que

$$\delta\hat{A} = -\frac{i}{\hbar}\epsilon[\hat{G}_z, \hat{A}] \quad (13.16)$$

En particular, si $\hat{A} = \vec{x}$

$$\delta\vec{x} = -\frac{i}{\hbar}\epsilon[\hat{G}_z, \vec{x}] \quad (13.17)$$

Se puede comprobar que la componente $\hat{L}_3 = \hat{L}_z$ cumple precisamente con la condición necesaria para ser el generador de rotaciones \hat{G}_z ,

$$\hat{G}_z = \hat{L}_z \quad (13.18)$$

Es decir que el operador momento angular \hat{L}_i es el generador infinitesimal de rotaciones alrededor del eje i . Para convencernos escribamos explícitamente

$$\hat{L}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x \quad (13.19)$$

o, en representación de coordenadas,

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i}(x\partial_y - y\partial_x) \quad (13.20)$$

donde

$$\partial_x = \frac{\partial}{\partial x} \quad (13.21)$$

Pero entonces

$$-\frac{i}{\hbar}\epsilon[\hat{L}_z, \vec{x}] = -\epsilon[(x\partial_y - y\partial_x)\vec{x} - \vec{x}(x\partial_y - y\partial_x)] \quad (13.22)$$

Luego de hacer actuar las derivadas se obtiene

$$-\frac{i}{\hbar}\epsilon[\hat{L}_z, \vec{x}] = \epsilon \begin{pmatrix} y \\ -x \\ 0 \end{pmatrix} \quad (13.23)$$

que es lo que habíamos obtenido en la ec.(13.14) para $\delta\vec{x}$ cuando relacionamos la medida de la posición en un sistema con la obtenida en otro rotado respecto del primero en un ángulo ϵ . Con esto confirmamos entonces que \hat{L}_z es el generador infinitesimal de rotaciones alrededor del eje z y análogamente sucede con \hat{L}_x y \hat{L}_y . Entonces tenemos que, sobre operadores \hat{A} una rotación con ángulo finito θ alrededor del eje z se escribe

$$\hat{A}^\theta = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{L}_z\theta\right) \hat{A} \exp\left(\frac{i}{\hbar}\hat{L}_z\theta\right) \quad (13.24)$$

Como \hat{L}_z es un generador de una transformación de simetría, dado un sistema con Hamiltoniano \hat{H} , tal sistema será invariante frente a rotaciones si y solo si $[\hat{H}, \hat{L}_z] = 0$.

Si se tratara de una rotación alrededor de los tres ejes, con ángulos $\vec{\theta} = (\theta_1, \theta_2, \theta_3)$,

$$\hat{A}^{\vec{\theta}} = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{L}_i\theta_i\right) \hat{A} \exp\left(\frac{i}{\hbar}\hat{L}_i\theta_i\right) \quad (13.25)$$

Una estructura de generadores que satisfacen un álgebra como la que obedecen los \hat{L}_i , definida por las reglas de conmutación (13.8)

$$[\hat{L}_i, \hat{L}_j] = \hbar\varepsilon_{ijk}\hat{L}_k \quad (13.26)$$

se llama *algebra de Lie del grupo ortogonal* $O(3)$. A los números $\hbar\varepsilon_{ijk}$ se los llama *constantes de estructura del álgebra*.

Autofunciones

Como vimos que $[\hat{L}^2, \hat{L}_i] = 0$, los operadores \hat{L}^2 y \hat{L}_z tienen que tener una base común de autofunciones que trataremos de encontrar. Llamemos $|\alpha\beta\gamma\rangle$ a los kets que corresponden a tales autofunciones:

$$\hat{L}^2|\alpha\beta\gamma\rangle = \hbar^2\alpha|\alpha\beta\gamma\rangle \quad (13.27)$$

$$\hat{L}_z|\alpha\beta\gamma\rangle = \hbar\beta|\alpha\beta\gamma\rangle \quad (13.28)$$

Con el índice γ estamos indicando una eventual degeneración.

Va a ser conveniente introducir dos operadores, \hat{L}_+ y \hat{L}_- definidos así:

$$\hat{L}_+ = \hat{L}_x + i\hat{L}_y \quad (13.29)$$

$$\hat{L}_- = \hat{L}_x - i\hat{L}_y \quad (13.30)$$

de manera que se tiene

$$\hat{L}_+\hat{L}_- = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hbar\hat{L}_z \quad (13.31)$$

y

$$\hat{L}_-\hat{L}_+ = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 - \hbar\hat{L}_z \quad (13.32)$$

con lo que

$$\hat{L}_+\hat{L}_- + \hat{L}_-\hat{L}_+ = 2(\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2) = 2(\hat{L}^2 - \hat{L}_z^2) \quad (13.33)$$

y

$$\hat{L}_+\hat{L}_- - \hat{L}_-\hat{L}_+ = [\hat{L}_+, \hat{L}_-] = 2\hbar\hat{L}_z \quad (13.34)$$

Análogamente se puede ver que

$$[\hat{L}_z, \hat{L}_\pm] = \pm\hbar\hat{L}_\pm \quad (13.35)$$

O sea que el álgebra definida en (13.26) en términos de $\{\hat{L}_i\}$ se puede escribir en una base diferente, usando $\{\hat{L}_\pm, \hat{L}_z\}$. Esta base se llama *de Cartan* y en ella las reglas de conmutación básicas son entonces

$$[\hat{L}_+, \hat{L}_-] = 2\hbar\hat{L}_z \quad [\hat{L}_z, \hat{L}_\pm] = \pm\hbar\hat{L}_\pm \quad (13.36)$$

Notemos que como $[\hat{L}^2, \hat{L}_i] = 0$, se tiene inmediatamente que

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_\pm] = 0 \quad (13.37)$$

Ahora estamos en condiciones de analizar el ket $\hat{L}_\pm|\alpha\beta\gamma\rangle$. Calculemos

$$\hat{L}^2(\hat{L}_\pm|\alpha\beta\gamma\rangle) = \hat{L}_\pm\hat{L}^2|\alpha\beta\gamma\rangle = \hbar^2\alpha(\hat{L}_\pm|\alpha\beta\gamma\rangle) \quad (13.38)$$

En cuanto a la acción de \hat{L}_z , después de usar (13.36) se llega a

$$\hat{L}_z(\hat{L}_\pm|\alpha\beta\gamma\rangle) = \hbar(\beta \pm 1)(\hat{L}_\pm|\alpha\beta\gamma\rangle) \quad (13.39)$$

De (13.38) vemos que $\hat{L}_\pm|\alpha\beta\gamma\rangle$ es autofunción de \hat{L}^2 con el mismo autovalor que $|\alpha\beta\gamma\rangle$. De (13.40) en cambio vemos que si bien $\hat{L}_\pm|\alpha\beta\gamma\rangle$ es autofunción de \hat{L}_z , el autovalor correspondiente es $\beta \pm 1$. Concluimos entonces que

$$\hat{L}_\pm|\alpha\beta\gamma\rangle = C|\alpha(\beta \pm 1)\gamma\rangle \quad (13.40)$$

O sea que podemos inferir que los autovalores de \hat{L}_z saltan de 1 en 1 salvo que la constante C fuera nula. Por otra parte, dado que

$$\|\hat{L}_x|\alpha\beta\gamma\rangle\|^2 = \langle\alpha\beta\gamma|\hat{L}_x^2|\alpha\beta\gamma\rangle \geq 0 \quad (13.41)$$

y

$$\|\hat{L}_y|\alpha\beta\gamma\rangle\|^2 = \langle\alpha\beta\gamma|\hat{L}_y^2|\alpha\beta\gamma\rangle \geq 0 \quad (13.42)$$

resulta

$$\langle\alpha\beta\gamma|\hat{L}^2 - \hat{L}_z^2|\alpha\beta\gamma\rangle = \hbar^2(\alpha - \beta^2) \geq 0 \quad (13.43)$$

donde hemos usado

$$\langle\alpha\beta\gamma|\alpha\beta\gamma\rangle = 1 \quad (13.44)$$

Tenemos entonces que

$$\alpha \geq \beta^2 \quad (13.45)$$

Los autovalores de \hat{L}^2 son semidefinidos positivos. Dado un valor posible que llamaremos α_0 , los valores de β serán

$$\beta_0, \beta_0 + 1, \beta_0 + 2, \dots, \beta_{max} \leq \sqrt{\alpha_0}$$

de manera que debe ocurrir que

$$\hat{L}_+|\alpha\beta_{max}\gamma\rangle = 0 \quad (13.46)$$

de donde

$$\begin{aligned} 0 &= \hat{L}_- \hat{L}_+ |\alpha\beta_{max}\gamma\rangle \\ &= (\hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 - \hbar\hat{L}_z) |\alpha\beta_{max}\gamma\rangle \\ &= (\alpha - \beta_{max}(\beta_{max} + 1)) |\alpha\beta_{max}\gamma\rangle \end{aligned} \quad (13.47)$$

con lo que

$$\alpha = \beta_{max}(\beta_{max} + 1) \quad (13.48)$$

Se puede hacer un análisis similar a partir de β_0 actuando con L_- . Se llega a que

$$\hat{L}_-|\alpha\beta_{min}\gamma\rangle = 0 \quad (13.49)$$

y en lugar de (13.48) a

$$\alpha = \beta_{min}(\beta_{min} - 1) \quad (13.50)$$

Luego, de las ecuaciones (13.48) y (13.50) resulta que

$$\beta_{max}(\beta_{max} + 1) = \beta_{min}(\beta_{min} - 1) \quad (13.51)$$

Hay dos soluciones posibles para esta relación cuadrática:

$$\beta_{min} = \beta_{max} + 1 \quad (13.52)$$

$$\beta_{min} = -\beta_{max} \equiv -l, \quad l \geq 0 \quad (13.53)$$

con $\beta_{max} > 0$. La solución (13.52) es absurda por lo que tenemos entonces

$$\beta = -l, -l + 1, -l + 2, \dots, l - 1, l \quad (13.54)$$

$$\alpha = l(l + 1) \quad (13.55)$$

Hay entonces $2l + 1$ valores de β que van de $-l$ a l por lo que β solo puede ser entero o semientero y escribiremos

$$|\alpha\beta\gamma\rangle = |lm\gamma\rangle \quad (13.56)$$

$$\begin{aligned} \hat{L}^2|lm\gamma\rangle &= \hbar^2 l(l + 1)|lm\gamma\rangle \\ \hat{L}_z|lm\gamma\rangle &= \hbar m|lm\gamma\rangle \end{aligned} \quad (13.57)$$

$$-l \leq m \leq l \quad (13.58)$$

Para poder avanzar más en el conocimiento de los autovalores, consideremos a las autofunciones en la representación de coordenadas y escribamos a los operadores en coordenadas esféricas. Para comenzar, tenemos que

$$\hat{L}^2 = (\vec{r} \wedge \vec{p}) \cdot (\vec{r} \wedge \vec{p}) = r^2(\vec{p})^2 - \vec{r}(\vec{r} \cdot \vec{p})\vec{p} + 2i\hbar\vec{r} \cdot \vec{p} \quad (13.59)$$

Ahora bien, la componente del gradiente en la dirección de r es $\partial/\partial r$ con lo que

$$\vec{r} \cdot \vec{p} = \frac{\hbar}{i} r \frac{\partial}{\partial r} \quad (13.60)$$

y (13.59) se puede escribir

$$\hat{L}^2 = r^2 \vec{p}^2 + \hbar^2 r^2 \frac{\partial^2}{\partial r^2} + 2\hbar^2 r \frac{\partial}{\partial r} \quad (13.61)$$

o

$$\hat{L}^2 = r^2 \vec{p}^2 + \hbar^2 \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \quad (13.62)$$

Ahora bien, tenemos que

$$\vec{p}^2 = -\hbar^2 \nabla^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \quad (13.63)$$

Usando (13.62) se tiene entonces

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \quad (13.64)$$

En cuanto a \hat{L}_z , se tiene fácilmente que

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (13.65)$$

Las ecuaciones (13.64) y (13.65) nos dan entonces a \hat{L}^2 y \hat{L}_z en coordenadas esféricas. Es evidente ahora que en representación de coordenadas las autofunciones $|lm\gamma\rangle$ solo dependerán de (θ, φ) por lo que basta considerar

$$\langle \theta\varphi | lm\gamma \rangle \equiv \Psi_{lm\gamma}(\theta, \varphi)$$

Entonces, la ecuación de autovalores de \hat{L}_z

$$\hat{L}_z \Psi_{lm\gamma}(\theta, \varphi) = \hbar m \Psi_{lm\gamma}(\theta, \varphi) \quad (13.66)$$

toma la forma

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \Psi_{lm\gamma}(\theta, \varphi) = m \hbar \Psi_{lm\gamma}(\theta, \varphi) \quad (13.67)$$

que se integra trivialmente

$$\Psi_{lm\gamma}(\theta, \varphi) = \exp(im\varphi)\Theta(\theta) \quad (13.68)$$

La dependencia en el ángulo azimutal dada por (13.68) implica que m debe ser entero pues de ser semientero $\Psi_{lm\gamma}(\theta, 0) = -\Psi_{lm\gamma}(\theta, 2\pi)$ y descartamos autofunciones “multivaluadas”. Tenemos entonces hasta ahora para los autovalores y autofunciones

$$\hat{L}^2\Psi_{lm\gamma}(\theta, \varphi) = \hbar^2l(l+1)\Psi_{lm\gamma}(\theta, \varphi) \quad (13.69)$$

$$\hat{L}_z\Psi_{lm\gamma}(\theta, \varphi) = \hbar m\Psi_{lm\gamma}(\theta, \varphi) \quad (13.70)$$

con l un entero positivo o nulo y m entero tal que

$$l = 0, 1, 2, \dots \quad -l \leq m \leq l \quad (13.71)$$

Si escribimos \hat{L}_+ explícitamente en la representación de coordenadas es fácil ver que toma la forma

$$\hat{L}_+ = \hbar \exp(i\varphi) \left(\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (13.72)$$

de manera que

$$0 = \hat{L}_+\Psi_{lm\gamma}(\theta, \varphi) = \hbar \exp(i\varphi) \left((m+1) \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} - m \cot \theta \Theta \right) \quad (13.73)$$

de donde resulta que

$$\Theta(\theta) = A \sin^l(\theta) \quad (13.74)$$

con lo que

$$\Psi_{lm\gamma}(\theta, \varphi) = A \exp(im\varphi) \sin^l(\theta) \quad (13.75)$$

Vemos entonces que no hay degeneración alguna y que $\Psi_{lm} = Y_{lm}$ con $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ los armónicos esféricos. Aplicando \hat{L}_- escrito explícitamente en coordenadas (θ, φ) se pueden obtener todos los armónicos esféricos a partir de Y_{ll} de manera que podemos escribir para las autofunciones de \hat{L}^2 y \hat{L}_z

$$\langle \theta\varphi | lm \rangle = A_{lm} Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (13.76)$$

con A_{lm} una normalización adecuada. Puede mostrarse fácilmente que

$$\hat{L}_{\pm}|lm\rangle = \hbar\sqrt{l(l+1) \mp m(m+1)}|l, m\pm 1\rangle \quad (13.77)$$

con lo que cualquier autofunción puede construirse a partir de $|ll\rangle$:

$$|lm\rangle = \sqrt{\frac{(l+1)!}{(2l)!(l-m)!}} \frac{1}{\hbar^{l-m}} \hat{L}_-^{l-m}|ll\rangle \quad (13.78)$$

Clase 14

Potenciales centrales

Vimos que el operador momento angular $\hat{L} = \hat{x} \wedge \hat{p}$ es el generador de rotaciones infinitesimales. Sabemos que si $[\hat{H}, \hat{L}] = 0$ se cumple que $(d\hat{L})/dt = 0$ y entonces diremos que el momento angular es conservado.

Sea un Hamiltoniano de la forma

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\vec{x}) \quad (14.1)$$

Como vale que

$$[\hat{L}_i, \hat{p}^2] = 0 \quad (14.2)$$

el Hamiltoniano conmutará con el operador \hat{L}_i si se cumple que

$$[\hat{L}_i, V(\vec{x})] = 0 \quad (14.3)$$

Al igual que para probar (14.2), usando la forma explícita para \hat{L}_i , $\hat{L}_i = \varepsilon_{ijk} \hat{x}_j \hat{p}_k$, se encuentra que la condición necesaria y suficiente para que valga (14.3) es que

$$V = V(|\vec{x}|) = V(r) \quad (14.4)$$

Es decir que, al igual que en mecánica clásica, el sistema será invariante ante rotaciones y el momento angular se conservará si el potencial es “central”⁹. En tal caso, podremos trabajar con $\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z\}$ como operadores compatibles y, según sea la forma del potencial central, buscar

⁹I.e., depende solo de la distancia al centro

en cada caso sus autofunciones comunes. Es evidente que convendrá escribir al Hamiltoniano en coordenadas esféricas en las que

$$\frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 = \frac{\hat{p}_r^2}{2m} + \frac{\hat{L}^2}{2mr^2} \quad (14.5)$$

con \hat{L}^2 expresado en coordenadas esféricas según vimos en la ecuación (13.64),

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

y \hat{p}_r^2 la parte radial del Laplaciano,

$$\hat{p}_r^2 = -\hbar^2 \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{d}{dr} \right) \quad (14.6)$$

El problema de autofunciones y autovalores a resolver es entonces

$$\hat{H}|Elm\rangle = \left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + V(r) \right) |Elm\rangle = E|Elm\rangle \quad (14.7)$$

que en la representación de coordenadas se escribirá

$$\left(\frac{\hat{p}_r^2}{2m} + \frac{\hat{L}^2}{2mr^2} + V(r) \right) \Psi_{Elm}(r, \theta, \varphi) = E\Psi_{Elm}(r, \theta, \varphi) \quad (14.8)$$

con $\Psi_{Elm}(r, \theta, \varphi)$ definida como

$$\Psi_{Elm}(r, \theta, \varphi) = \langle r\theta\varphi | Elm \rangle \quad (14.9)$$

Pero como conocemos cómo actúa el operador \hat{L}^2 sobre las autofunciones $\Psi_{Elm}(r, \theta, \varphi)$ podemos escribir al problema de autovalores en la forma

$$\left(\frac{\hat{p}_r^2}{2m} + \frac{\hbar^2}{2mr^2} l(l+1) + V(r) \right) \Psi_{Elm}(r, \theta, \varphi) = E\Psi_{Elm}(r, \theta, \varphi) \quad (14.10)$$

Como m , el autovalor de \hat{L}_z no aparece en la ecuación, concluimos que las autofunciones solo dependerán de E y l . Luego, en un potencial

central los autovalores de energía y de \hat{L}^2 tienen una degeneración de $2l + 1$. Conviene escribir entonces

$$\Psi_{Elm}(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{r} \Upsilon_{El}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (14.11)$$

La ecuación de Schrödinger para los estados estacionarios en un potencial central se reduce entonces a

$$\Upsilon_{El}'' + \left(\frac{2m}{\hbar^2} (E - V(r)) - \frac{1}{r^2} l(l+1) \right) \Upsilon_{El} = 0 \quad (14.12)$$

donde $\Upsilon_{El}'' = (d^2/dr^2)\Upsilon_{El}$. El problema de una partícula de masa m en un potencial central se ha reducido a un problema en una dimensión, solo que en el dominio $(0, \infty)$ y con un “potencial efectivo” $V_{ef}(r)$ dado por

$$V_{ef}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2}{2mr^2} l(l+1) \quad (14.13)$$

Al segundo término de (14.13) se lo llama *barrera centrífuga*. No queda traza de L_z y sus autovalores en la ecuación (14.12) por lo que al determinar la energía habrá una degeneración de $2l + 1$, los valores que el número cuántico m puede tomar para un dado l . En un problema como este en una dimensión no hay ninguna otra degeneración adicional, siempre que el potencial vaya a cero en el infinito y $r^2 V(r) \rightarrow 0$ en el origen de manera que sea válido un análisis del tipo del que hicimos para problemas en una dimensión.

Notemos que cerca del origen domina la barrera centrífuga y la ecuación (14.12) deviene

$$\Upsilon_{El}'' - \frac{1}{r^2} l(l+1) \Upsilon_{El} = 0 \quad (14.14)$$

con lo que la solución regular en el origen tiene la forma

$$\Upsilon_{El} = Ar^{l+1} \quad (14.15)$$

y la densidad de probabilidad dP

$$dP = |\Psi|^2 r^2 dr \sim r^{2l+2} \quad (14.16)$$

Cuanto más grande es l , mayor es la probabilidad de encontrar a la partícula lejos del origen. Un análisis como el que hicimos al estudiar las propiedades generales del movimiento en una dimensión permite ver que si $E < 0$ el espectro es discreto y si $E > 0$, continuo. El estado fundamental tiene que corresponder, necesariamente, a $l = 0$ ya que la parte angular de la función de onda (los armónicos esféricos) tiene, cuando $l \neq 0$ nodos y sabemos que el estado fundamental no los tiene.

El átomo de Hidrógeno

Vamos a aplicar lo que aprendimos de movimiento en un potencial central al estudio del átomo de Hidrógeno. Pero primero analizaremos cómo este átomo formado por dos partículas, un electrón de masa m_e y carga q_e y un protón de masa m_p y carga q_p , puede escribirse como un problema de una partícula (cuya masa es la masa reducida del sistema protón-electrón) en un potencial central. Empecemos por tabular los valores de masas y cargas:

$$\begin{aligned} m_p &= 1.7 \times 10^{-27} \text{kg} & q_p &= 1.6 \times 10^{-19} \text{Coul} \\ m_e &= 0.91 \times 10^{-30} \text{kg} & q_e &= -1.6 \times 10^{-19} \text{Coul} \end{aligned} \quad (14.17)$$

Existen dos fuerzas atractivas entre el protón y el electrón: la gravitatoria y la eléctrica. Pero la primera es 10^{36} veces más débil que la segunda por lo que el potencial que consideraremos será exclusivamente el coulombiano

$$V(r) = \frac{q_p q_e}{4\pi\epsilon_0 r} \equiv -\frac{e^2}{r} \quad (14.18)$$

con r la distancia entre ambas partículas (que consideraremos puntuales)

$$r = |\vec{r}_p - \vec{r}_e| \quad (14.19)$$

El Hamiltoniano del sistema tiene la forma

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_e^2}{2m_e} + \frac{\hat{p}_p^2}{2m_p} - \frac{e^2}{r} \quad (14.20)$$

donde

$$\hat{p}_e = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \vec{r}_e}, \quad \hat{p}_p = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \vec{r}_p} \quad (14.21)$$

Al igual que en la mecánica clásica, conviene comenzar por separar el movimiento del centro de masa; para ello definimos

$$\vec{R}_{CM} = \frac{m_e \vec{r}_e + m_p \vec{r}_p}{m_e + m_p} \quad (14.22)$$

$$\hat{P}_{CM} = \hat{p}_e + \hat{p}_p \quad (14.23)$$

de manera que \hat{H} toma la forma

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}_{CM}^2}{2M_T} + \frac{\hat{p}^2}{2\mu} - \frac{e^2}{r} \quad (14.24)$$

donde $M_T = m_e + m_p$, la masa reducida μ esta definida como

$$\mu = \frac{m_p m_e}{m_e + m_p} \quad (14.25)$$

y el momento relativo \hat{p} como

$$\hat{p} = \frac{m_p \hat{p}_e - m_e \hat{p}_p}{m_e + m_p} \quad (14.26)$$

Como $m_e = 0.0018 \times m_p$ podemos aproximar

$$\mu \simeq m_e, \quad \hat{p} \simeq \hat{p}_e \quad (14.27)$$

Es claro de la ecuación (14.24) que el Hamiltoniano queda separado en una parte correspondiente al centro de masa y otra al movimiento relativo:

$$\hat{H} = \hat{H}_{CM} + \hat{H}_r \quad (14.28)$$

$$\hat{H}_{CM} = -\frac{\hbar^2}{2M_T} \nabla_{CM}^2 \quad (14.29)$$

$$\hat{H}_r = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 \quad (14.30)$$

$$[\hat{H}_{CM}, \hat{H}_r] = 0 \quad (14.31)$$

por lo que al problema estacionario

$$\hat{H}\psi(\vec{r}_p, \vec{r}_e) = E_T\psi(\vec{r}_p, \vec{r}_e) \quad (14.32)$$

lo podemos resolver separando variables

$$\psi(\vec{r}_p, \vec{r}_e) = \chi_{CM}(\vec{R}_{CM})\psi(\vec{r}) \quad (14.33)$$

$$\hat{H}_{CM}\chi_{CM} = E_{CM}\chi_{CM} \quad (14.34)$$

$$\hat{H}_r\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (14.35)$$

con

$$E_T = E_{CM} + E \quad (14.36)$$

La solución de (14.34) es una onda plana,

$$\chi_{CM} = \exp\left(\frac{i}{\hbar}\vec{P}_{CM}\cdot\vec{R}_{CM}\right) \quad (14.37)$$

con

$$E_{CM} = \frac{P_{CM}^2}{2M_T} \quad (14.38)$$

Queda entonces por resolver la parte del movimiento relativo. Podemos reemplazar como vimos la masa reducida por la del electrón y el impulso relativo por el del electrón:

$$\left(\frac{\hat{p}_e^2}{2m_e} + V(r)\right)\psi(\vec{x}) = E\psi(\vec{x}) \quad (14.39)$$

En un problema de potencial central como este, el conjunto de operadores compatibles está dado por $\{\hat{H}_r, \hat{L}^2, \hat{L}_z\}$. Para resolverlo conviene nuevamente separar variables proponiendo una forma que para la parte angular corresponda a los armónicos esféricos (que son las autofunciones angulares adecuadas para un problema de potencial central)

$$\psi(\vec{x}) = \frac{1}{r}U_{El}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (14.40)$$

Con esto, la ecuación radial que resta resolver es

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{1}{2m_e r^2} l(l+1) - \frac{e^2}{r}\right)U_{El}(r) = EU_{El}(r) \quad (14.41)$$

Como buscamos soluciones regulares debe ser $U_{El}(0) = 0$. En estas condiciones el problema unidimensional que enfrentamos tiene un espectro discreto para $E < 0$ y continuo para $E > 0$. Conviene definir las siguientes cantidades y variables:

$$\begin{aligned} a_0 &= \frac{\hbar^2}{\mu e^2}, & E_I &= \frac{\mu e^4}{2\hbar^2} \\ \rho &= \frac{r}{a_0} & \lambda &= +\sqrt{\frac{-E}{E_I}} \end{aligned} \quad (14.42)$$

Con esto, la ec.(14.41) deviene

$$\left(\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{1}{\rho^2} l(l+1) + 2\frac{1}{\rho} \right) U_{El}(\rho) = \lambda^2 U_{El}(\rho) \quad (14.43)$$

A grandes distancias esta ecuación se reduce a

$$u'' \sim \lambda^2 u, \quad \rho \rightarrow \infty \quad (14.44)$$

de manera que el comportamiento asintótico de la solución es, para el caso de los estados ligados ($E < 0$, λ real positivo)

$$u \sim \exp(-\lambda\rho), \quad \rho \rightarrow \infty \quad (14.45)$$

Entonces conviene escribir

$$u(\rho) = \exp(-\lambda\rho)y(\rho) \quad (14.46)$$

y resolver para $y(\rho)$,

$$y'' - 2\lambda y' + \left(\frac{2}{\rho} - \frac{1}{\rho^2} l(l+1) \right) y = 0 \quad (14.47)$$

La solución debe satisfacer $y(0) = 0$. Proponemos un desarrollo en serie de la forma

$$y(\rho) = \rho^s \sum_{q=0}^{\infty} c_q \rho^q \quad (14.48)$$

con s positivo. Insertando este desarrollo en (14.47) resulta de comparar potencias que

$$-l(l+1) + s(s-1) = 0 \quad (14.49)$$

cuya única solución consistente es $s = l + 1$. Además, se obtiene la relación de recurrencia:

$$c_q = 2 \frac{(q+l)\lambda - 1}{q(q+2l+1)} c_{q-1} \quad (14.50)$$

De aquí resulta que para $q \gg 1$

$$\frac{c_q}{c_{q-1}} \sim 2 \frac{\lambda}{q}, \quad q \gg 1 \quad (14.51)$$

Pero el lado derecho de (14.51) coincide con la relación de los coeficientes del desarrollo de $\exp(2\lambda\rho)$, que diverge para $\rho \rightarrow \infty$. Luego, como en el caso del oscilador, la serie debe cortarse y ello solo puede suceder, a l fijo, si para algun entero $q = k$ se cumple que

$$(k+l)\lambda = 1, \quad k \geq 1 \quad (14.52)$$

Con esto, los autovalores de la energía resultan

$$E = E_{kl} = -E_I \frac{1}{(k+l)^2} \quad (14.53)$$

con E_I , definida en (14.42), con un valor que para el átomo de Hidrógeno es de

$$E_I = 13.6 \text{ eV} \ll m_e c^2 \quad (14.54)$$

Esta fórmula muestra que tiene sentido haber trabajado en una aproximación no relativista. En cuanto a la ec. (14.53), que da la energía de los estados ligados, vemos que a medida que crecen los enteros k y l , la energía se aproxima a cero por los negativos de manera que en este límite la ligadura desaparece y por eso E_I se llama energía de ionización. Es fácil ver que los coeficientes del desarrollo (14.48) (que es un polinomio) tienen la forma

$$c_q = (-1)^q \frac{k-1}{(k-q-1)!} \frac{(2l+1)!}{q!(q+2l+1)!} c_0 \quad (14.55)$$

Podemos escribir entonces para la solución completa

$$\psi_{klm}(\vec{x}) = \rho^l \exp(-\lambda_{kl}\rho) \sum_{q=0}^{k-1} c_q \rho^q Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (14.56)$$

Para l fijo se tienen infinitos posibles valores para la energía poniendo $k = 1, 2, 3, \dots$. Dado que m no aparece en estas fórmulas, cada valor de la energía tiene una degeneración ligada a los $2l + 1$ valores posibles de m a l fijo. Pero además hay una “degeneración accidental” debido a que puede suceder que

$$k + l = k' + l', \quad k \neq k' \quad l \neq l' \quad (14.57)$$

Conviene entonces definir $n = k + l$ y escribir

$$E_n = -E_I \frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, \dots \quad (14.58)$$

con

$$l = 0, 1, 2, \dots, n - 1 \quad (14.59)$$

En términos de n y l la degeneración $\mathcal{D}[E_n]$ del nivel E_n se calcula así:

$$\mathcal{D}[E_n] = \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2 \quad (14.60)$$

Las primeras funciones de onda radiales tienen la forma

$$U_{n=1, l=0, m=0}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) \quad (14.61)$$

$$U_{n=2, l=0, m=0}(r) = \frac{1}{\sqrt{8\pi a_0^3}} \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) \quad (14.62)$$

En general la función de onda completa se escribe

$$\psi_{lmn} = r^l \exp\left(-\frac{r}{na_0}\right) L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right) P_l^m(\cos \theta) \exp(im\varphi) \quad (14.63)$$

donde $L_p^q(r)$ son los polinomios de Laguerre y $P_l^m(\cos \theta)$ los de Legendre.

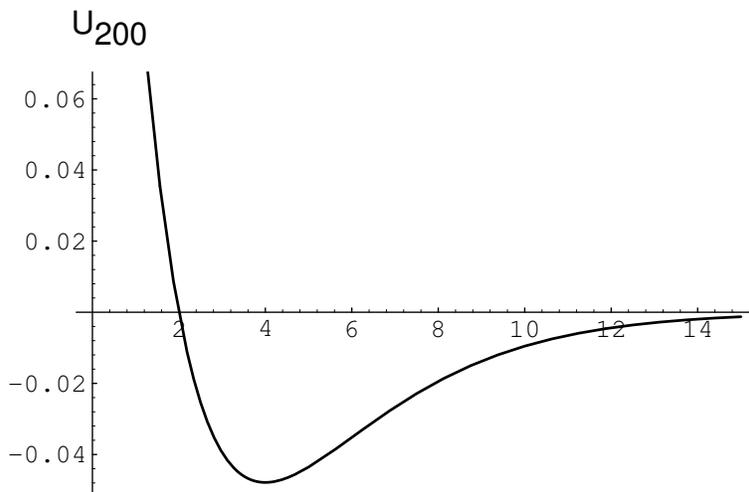
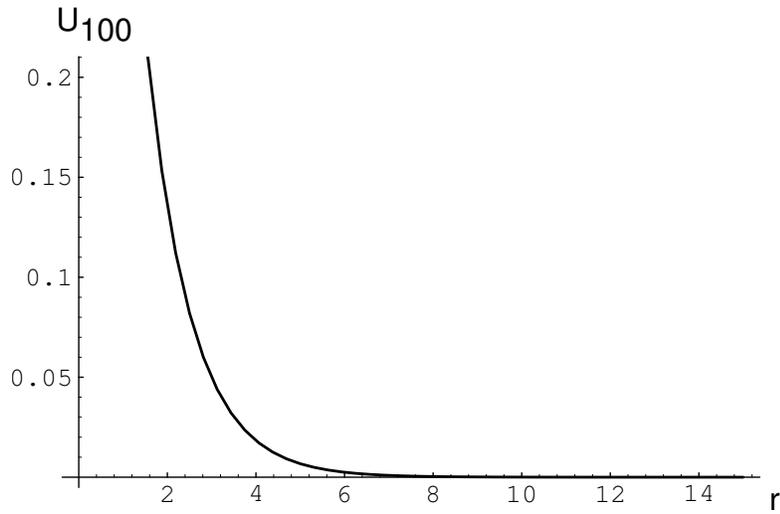
La función de onda del átomo de hidrógeno tiene superficies nodales (i.e. en las que $\psi = 0$). Suele estudiarse por separado la parte real y la imaginaria. Para comenzar, hay $l - m$ valores de θ para los que $P_l^m(\cos \theta) = 0$. Por otra parte, la parte real y la parte imaginaria de $\exp(im\varphi)$ se anulan para m valores del azimut. $L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right)$ se anula en $n - l - 1$ valores de r . Para $l \neq 0$, r^l tiene un nodo en $r = 0$. Sumando

todos estos casos, se tiene que salvo en el estado S ($l = 0$), el número total de superficies nodales es n (contando a $r = 0$ como una superficie nodal).

Solo si $l = 0$ la función de onda será apreciablemente no nula cerca del origen, lo que implica que el electrón tiene una probabilidad finita de estar sobre el núcleo y por ello quedar atrapado en lo que se conoce como una *captura electrónica*.

Como vimos, hay un número infinito de niveles de energía del discreto, (un infinito numerable). Para $E \geq 0$ se tiene un espectro continuo. En $E = 0$ hay un punto de acumulación ($E_n = 0$ para $n \rightarrow \infty$).

En las páginas siguientes se representan, usando la misma escala, las dos primeras funciones de onda radiales y luego la parte angular (en módulo cuadrado) de algunas de las funciones de onda del átomo de Hidrógeno.



En los archivos "y20.bmp" e "y21.bmp" disponibles en la misma página que este texto puede verse representaciones paramétricas de la

parte angular de funciones de onda del átomo e Hidrógeno.

Una simetría dinámica $O(4)$

En un problema clásico en que el potencial es del tipo $1/r$ (problema de Kepler) se sabe desde hace mucho que además de H y \vec{L} , existe otra constante de movimiento que permite entender porqué las órbitas son cerradas. Este vector se llama vector de Lenz o de Runge-Lenz. Clásicamente se lo define como

$$\vec{M} = \frac{\vec{p} \wedge \vec{L}}{m} - \frac{\kappa}{r} \vec{r} \quad (14.64)$$

donde $\kappa = e^2$ para el caso del potencial coulombiano. Para que el operador cuántico asociado con esta cantidad sea hermítico, se da una definición simétrica de la forma

$$\hat{M} = \frac{1}{2m} \left(\hat{\vec{p}} \wedge \hat{\vec{L}} - \hat{\vec{L}} \wedge \hat{\vec{p}} \right) - \frac{\kappa}{r} \vec{r} \quad (14.65)$$

Puede mostrarse que

$$[\hat{M}, H] = 0, \quad \hat{M} \cdot \hat{\vec{L}} = \hat{\vec{L}} \cdot \hat{M} = 0 \quad (14.66)$$

Ademas, existe la relación siguiente:

$$\hat{M}^2 = \frac{2H}{m} (\hat{\vec{L}}^2 + \hbar^2) + \kappa^2 \quad (14.67)$$

Pauli tomo a las 3 componentes de \hat{M} como generadores adicionales a los de rotación identificados con $\hat{\vec{L}}$. Estos seis generadores pueden ser asociados con los del grupo $O(4)$ siempre que se consideren estados de energía negativa (ligados). Determinando como hicimos con $\hat{\vec{L}}$ los autovalores de combinaciones de los 6 generadores de $O(4)$ y usando (14.67) se puede sin más obtener una fórmula para la energía

$$E_n = -E_I \frac{1}{(2k+1)^2}, \quad k = 0, 1/2, 1, \dots \quad (14.68)$$

que coincide con la previamente obtenida (14.58) si se identifica $n = 2k+1$. Solo que de esta manera la degeneración adicional está ausente.

Clase 15

El spin

El concepto de spin de una partícula tuvo que ser introducido para explicar una experiencia de Stern y Gerlach que en 1922 reportaron resultados sobre el momento dipolar magnético de átomos de plata que no concordaban con lo que predecía la teoría cuántica. La palabra *spin* tiene en inglés un sentido de *giro* y así fue usada por Compton en 1921 cuando escribió, al concluir un trabajo sobre rayos X: “the electron itself, spinning like a tiny gyroscope, is probably the ultimate magnetic particle”.

La experiencia de Stern y Gerlach utiliza un haz de átomos ionizados que eran conocidos por sus propiedades paramagnéticas¹⁰.

¹⁰Nota para matemáticos: Campos magnéticos y eléctricos constituyen los elementos fundamentales con que se construye la teoría del electromagnetismo clásico. Estos campos no son más que componentes de una *curvatura* definida en un cierto fibrado. Los potenciales escalar y vector con que se construyen los campos electromagnéticos no son más que las componentes de la conexión con la que se define la derivada covariante a partir de la cual se construye la curvatura.

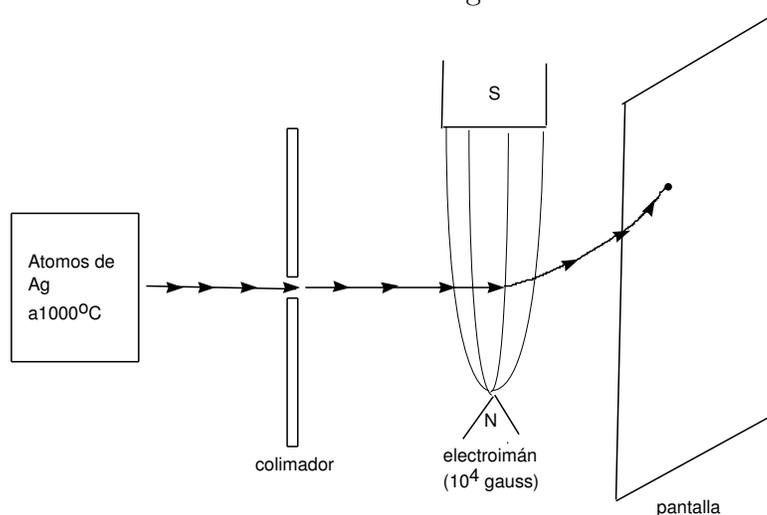
Ciertos materiales responden a la acción de campos magnéticos. Al momento de realizarse el experimento de Stern y Gerlach se entendía que esta propiedad estaba relacionada con las corrientes eléctricas que los electrones atómicos generan al moverse en sus “órbitas”. Según las ecuaciones de Maxwell que constituyen la base del electromagnetismo clásico, -todo campo eléctrico que varía en el tiempo genera un campo magnético.

Las corrientes eléctricas generan entonces campos magnéticos microscópicos por lo que los átomos eran vistos como imanes microscópicos a los que se asociaba un “momento magnético”. Cuando actúa un campo magnético externo sobre estos imanes microscópicos, tiende a ordenarlos como el imán del costurero de la dama lo hace con las alfileres. Groseramente, los materiales magnéticos se clasifican como dia-

Los átomos de plata se evaporan en un horno y son “acomodados” en un haz utilizando un colimador con un diafragma. Ese haz entra en un campo magnético muy inhomogéneo que lo desviará según sea el momento magnético de cada átomo del haz. Los átomos así deflectados chocan contra una placa metálica en la que condensan dejando una marca visible.

En la página siguiente vemos un esquema simplificado del aparato usado por Stern y Gerlach. Vemos que el campo magnético utilizado tiene una intensidad de unos 10^4 gauss. Si llamamos z a la dirección perpendicular al movimiento, el magneto es tal que el gradiente de campo es muy grande en esa dirección, $|dB_z/dz| \sim 10^5$ gauss/cm. Esto indica que el número de líneas por unidad de área aumenta mucho de sur a norte. Por supuesto, como $\nabla \vec{B} = 0$, esta variación debe ser compensada por la de otra componente (en este caso dB_x/dx).

Anotaremos como \vec{m} al momento magnético de los átomos de plata.



magnéticos, paramagnéticos y ferromagnéticos. En los diamagnéticos los campos microscópicos tienden a “oponerse” al campo externo resultando esto en un campo neto más débil. En los paramagnéticos tienden a aumentarlo. Al ferromagnetismo puede pensárselo como un paramagnetismo exagerado.

Se utiliza un parámetro μ , llamado permeabilidad magnética, para caracterizar a estas diferentes posibilidades. En los materiales diamagnéticos $\mu < 1$. En los paramagnéticos $\mu > 1$. En los ferromagnéticos $\mu \gg 1$.

La energía potencial que adquieren en presencia de un campo magnético \vec{B} será:

$$V = -\vec{m} \cdot \vec{B} \quad (15.1)$$

por lo que la fuerza a que están sometidos y que los desvía es

$$\vec{F} = \vec{\nabla}(\vec{m} \cdot \vec{B}) \quad (15.2)$$

Para comprender el origen del momento magnético de los átomos de Ag conviene recordar que los electrones de este átomo están todos salvo uno en capa cerrada. El electrón de valencia (i.e., el único que no está en capa cerrada) tendrá un cierto momento angular y por ello, a partir de un razonamiento clásico, tendrá un momento magnético. En efecto, una partícula cargada al moverse genera una corriente eléctrica que induce un campo magnético y un momento magnético que resulta proporcional al momento angular de la partícula

$$\vec{m} \sim \vec{L} \quad (15.3)$$

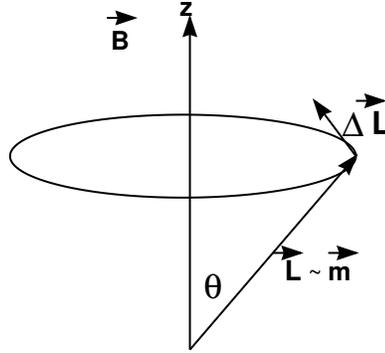
Al ser sometido a un campo magnético externo, cada átomo sentirá un momento $\vec{\tau}$ dado por

$$\vec{\tau} = \vec{m} \wedge \vec{B} = \frac{d\vec{L}}{dt} \quad (15.4)$$

o sea que

$$\frac{d\vec{L}}{dt} \perp \vec{L} \quad (15.5)$$

y tendremos, como en un giróscopo, la precesión de \vec{L} alrededor de un eje. En la figura siguiente representamos esta precesión tomando al campo magnético en la dirección z (que corresponde al desvío del haz en el esquema anterior del experimento de Stern y Gerlach).



Como \vec{L} y \vec{m} precesionan alrededor de z el promedio temporal alrededor de los otros ejes es nulo,

$$\langle m_x \rangle_{temp} = \langle m_y \rangle_{temp} = 0 \quad (15.6)$$

por lo que la fuerza promedio \vec{F} será

$$\vec{F} = \vec{\nabla}(\langle m_z \rangle_{temp} B_z) = -\langle m_z \rangle_{temp} \left. \frac{dB_z}{dz} \right|_{\check{k}} \quad (15.7)$$

o sea que la fuerza es proporcional a la componente z del momento magnético promediado o, lo que es lo mismo, a la componente z del momento angular,

$$F_z \sim L_z \quad (15.8)$$

Vemos entonces que el dispositivo de Stern y Gerlach nos permite, a partir del análisis del desvío del haz y del cálculo de la fuerza que lo produjo, medir el momento angular del electrón de valencia.

Como los momentos magnéticos de los distintos átomos que forman el haz están orientados al azar, no hay una dirección preferencial para los \vec{m} . Entonces, m_z puede entonces tomar cualquier valor, desde un máximo $m_z = +|\vec{m}|$ a un mínimo, $m_z = -|\vec{m}|$. Según este análisis clásico, en la pantalla se vería una traza continua producida por los

átomos al llegar desviados de manera continua, entre un punto de desvío máximo “a” hasta un punto de desvío mínimo “b”. En la figura siguiente mostramos cuál sería la imagen en la pantalla si este análisis clásico fuera correcto

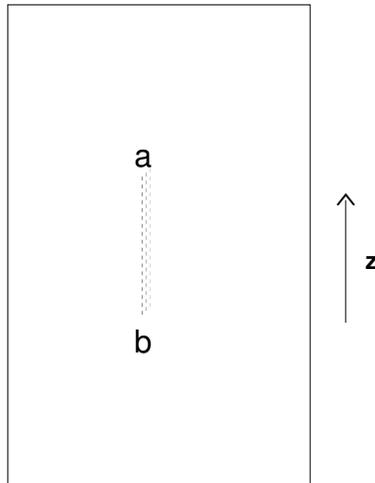


Imagen clásica

Si en lugar de este análisis clásico procediéramos a uno cuántico basado en lo que establece la cuantificación canónica, deberíamos comenzar por construir el Hamiltoniano del electrón de valencia en un campo magnético como el de la experiencia,

$$\hat{H}_e = \frac{1}{2m_e} \left(\hat{p}_e - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 \quad (15.9)$$

El potencial vector de un campo magnético como el de la experiencia puede escribirse así:

$$\vec{A} = \frac{1}{2} \vec{B} \wedge \vec{r} \quad (15.10)$$

El Hamiltoniano (15.9) puede entonces escribirse así :

$$\begin{aligned}\hat{H}_e &= \frac{\hat{p}_e^2}{2m_e} - \frac{e}{2m_e c} (\vec{B} \wedge \vec{r}) \cdot \hat{\vec{p}} + \frac{e^2}{2m_e c^2} (x^2 + y^2) B(z)^2 \\ &= \frac{\hat{p}_e^2}{2m_e} - \frac{e}{2m_e c} \vec{B} \cdot \hat{\vec{L}} + \frac{e^2}{2m_e c^2} (x^2 + y^2) B(z)^2\end{aligned}\quad (15.11)$$

Hemos usado que para un campo como el dado por (15.10), $[\hat{\vec{p}}, \vec{A}] = 0$. Podemos ahora despreciar el llamado término diamagnético, de la forma

$$\frac{e^2}{2m_e c^2} (x^2 + y^2) B(z)^2 \quad (15.12)$$

ya que es muy pequeño, dado que $(x^2 + y^2)$ es del orden del radio de Bohr y aparece dividido por c^2 .

Dado el campo magnético en cuestión, el producto de $B_z L_z$ que aparece en la ecuación (15.12) puede ser identificado con $\vec{B} \cdot \vec{L}$. Entonces, si llamamos

$$\vec{m} = \frac{e}{2m_e c} \vec{L} \quad (15.13)$$

el Hamiltoniano del electrón de valencia puede ser escrito como

$$\hat{H}_e = \frac{\hat{p}_e^2}{2m_e} - \vec{m} \cdot \vec{B} \quad (15.14)$$

Es fácil probar que

$$[\hat{H}_e, \hat{L}^2] = [\hat{H}_e, \hat{L}_z] = 0 \quad (15.15)$$

por lo que el CCOC adecuado para trabajar es $\{H_e, \hat{L}^2, \hat{L}_z\}$. Los autovalores de \hat{L}_z pueden tomar un número impar de valores $\hbar m$, $-l \leq m \leq l$ por lo que m_z puede tener $2l + 1$ valores,

$$m_z = \frac{e\hbar}{2m_e c} m \equiv \beta m \quad (15.16)$$

lo que nos permite escribir en general

$$\vec{m} = \beta \frac{\hat{\vec{L}}}{\hbar} \quad (15.17)$$

La imagen que debería verse en la experiencia de Stern-Gerlach debería tener un número impar de trazas de impacto.

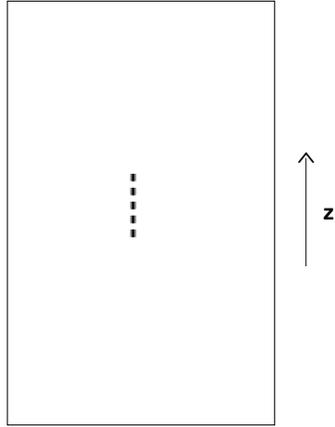


Imagen de la cuantificación canónica

En realidad el momento angular del electrón de valencia del átomo de Ag es nulo, así que la imagen debería ser la de un único punto en el centro de la pantalla. Pero la imagen que se obtiene en la experiencia es la que mostramos abajo:

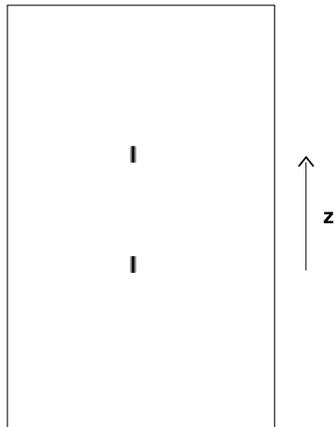


Imagen experimental

Que en la experiencia el haz se divida en dos implica que el momento angular del electrón de valencia del átomo de Ag sería tal que $2l_e + 1 = 2$ o, lo que es lo mismo, aceptar que el electrón tiene un momento angular $l_e = 1/2$. Esto permitiría que $m_e = \pm 1/2$. (Recordemos que los valores semienteros del momento angular habían sido descartados por unicidad de la función de onda). El paso necesario a dar es el de postular que el electrón tiene un momento magnético intrínseco \vec{m}_s que no proviene del movimiento “orbital”. A este momento magnético lo podemos pensar como producido por un momento angular intrínseco, que anotaremos como \vec{s} y llamaremos spin,

$$\vec{m}_s = g\beta\frac{\vec{s}}{\hbar} \quad (15.18)$$

Hemos utilizado el mismo factor de proporcionalidad β (llamado magnetón de Bohr) que aparecía según la cuantificación canónica en la fórmula del momento magnético orbital, (15.17). Pero como en este caso la proporcionalidad no tiene porqué ser la misma, hemos introducido un factor de corrección que llamamos g . Como necesitamos justificar la imagen doble en la pantalla, tenemos que $\hat{s}_z = \pm 1/2$. Con esto, puede determinarse experimentalmente el valor de g que al día de hoy está establecido en

$$g_{ex} = 2 \times (1.001\,159\,652\,193 \pm .000\,000\,000\,004)$$

En el marco de la Mecánica cuántica en que estamos trabajando no puede predecirse el valor de g . Recién cuando se hace un análisis relativista se obtiene un valor teórico muy próximo al experimental, $g = 2$. Es en el contexto de la Teoría cuántica de campos cuando se logra un valor teórico sorprendentemente próximo al experimental. En efecto, en lo que es considerado uno de los triunfos más espectaculares de la Electrodinámica cuántica (llamada habitualmente *QED* según sus iniciales en inglés) la teoría predice

$$g_{teor} = 2 \times (1.001\,159\,652\,459 \pm .000\,000\,000\,123)$$

Una vez que introducimos un momento angular de spin podemos, recordando que los autovalores del momento angular podían en principio ser enteros o semienteros, copiar lo que aprendimos para el momento

angular orbital, i.e.

$$\begin{aligned} [\hat{L}_i, \hat{L}_j] &= \hbar i \varepsilon_{ijk} \hat{L}_k \\ \hat{L}^2 |lm\rangle &= \hbar^2 l(l+1) |lm\rangle \\ \hat{L}_z |lm\rangle &= \hbar m |lm\rangle \end{aligned}$$

y escribir para $\hat{\vec{s}}$,

$$[\hat{s}_i, \hat{s}_j] = \hbar i \varepsilon_{ijk} \hat{s}_k \quad (15.19)$$

En cuanto a las autofunciones,

$$\hat{s}^2 |sm_s\rangle = \hbar^2 s(s+1) |sm_s\rangle \quad (15.20)$$

$$\hat{s}_z |sm_s\rangle = \hbar m_s |sm_s\rangle \quad (15.21)$$

que en este caso, en que necesariamente $|s_z| = 1/2$ y $s = 1/2$, se reducen a

$$\hat{s}^2 \left| \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{3\hbar^2}{4} \left| \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right\rangle \quad (15.22)$$

$$\hat{s}_z \left| \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right\rangle = \pm \frac{\hbar}{2} \left| \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right\rangle \quad (15.23)$$

Con la introducción del spin resolvemos un problema (el ligado al desvío en dos haces del haz de electrones en un campo magnético) pero creamos otro. En efecto, si hay un momento magnético propio al electrón, éste deberá acoplarse al momento angular “orbital” \vec{L} producido por el movimiento del electrón en su órbita. Es decir, tendremos un Hamiltoniano de interacción de la forma

$$\hat{H}_{int} = \vec{m}_s \cdot \vec{L} \sim \vec{s} \cdot \vec{L} \quad (15.24)$$

con lo que

$$[\hat{H}_{int}, \vec{L}] \neq 0 \quad (15.25)$$

El sistema pareciera haber perdido la invarianza bajo rotaciones espaciales. Solo si pensamos que el spin se asocia con el momento angular \vec{L} para formar un operador de momento angular total $\hat{\vec{J}}$ podremos esperar recuperar la imagen que relacionaba el momento angular con rotaciones e invarianzas. A los autovalores de este $\hat{\vec{J}}$ deben contribuir los enteros que son autovalores de \hat{L}^2 y los semienteros (1/2) de \hat{s}^2 .

Comencemos por establecer el álgebra del momento angular total. Como en los casos del momento angular orbital y el de spin, escribiremos

$$[\hat{J}_i, \hat{J}_j] = \hbar i \varepsilon_{ijk} \hat{J}_k \quad (15.26)$$

$$\hat{J}^2 |jm_j\rangle = \hbar^2 j(j+1) |jm_j\rangle \quad (15.27)$$

$$\hat{J}_z |jm_j\rangle = \hbar m_j |jm_j\rangle \quad (15.28)$$

Los autovalores j pueden tomar valores enteros o semienteros, positivos,

$$j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots \quad (15.29)$$

En cuanto a m_j , puede tomar $2j + 1$ valores,

$$-j \leq m_j \leq j \quad (15.30)$$

Con un j fijo, tendré entonces $2j + 1$ autofunciones independientes que generan un subespacio que llamaremos de *espinores de rango $2j$* .

Para dar una definición precisa de un espinor, recordemos cómo se define un vector ordinario en el espacio de tres dimensiones: se dice que tres cantidades v_i ($i = 1, 2, 3$) son las componentes de un vector \vec{v} si transforman bajo rotaciones según la ley

$$v'_i = R_{ij} v_j, \quad R \in O(3) \quad (15.31)$$

Diremos que $2j + 1$ cantidades e_i ($i = 1, 2, \dots, 2j + 1$) son las componentes de un espinor de rango $2j$ si transforman frente a la rotación $R \in O(3)$ definida en (15.31) según

$$e'_i = D_{ik}^j(R) e_k, \quad (15.32)$$

La matriz de $(2j + 1) \times (2j + 1)$ componentes $D^j(R)$ representa una rotación sobre objetos de un espacio vectorial de dimensión $2j + 1$, los espinores.

Algunos ejemplos

Espinores de rango 0: Como el rango $2j = 0$, debe ser $j = 0$. La dimensión del subespacio es $\dim = 1$. las matrices $D^0(R)$ son entonces números y la ortogonalidad de $O(3)$ hace que tengamos

$$D^0(R) = 1$$

Un espinor de rango cero no cambia entonces frente a rotaciones: es un escalar:

Espinor de rango 2: Como $2j = 2$ debe ser $j = 1$. El espinor debe tener 3 componentes y lo podremos escribir así:

$$\begin{pmatrix} e_1 \\ e_2 \\ e_3 \end{pmatrix} \quad (15.33)$$

Las matrices de rotación $D^1(R)$ son matrices de 3×3 que rotan a estos espinores según fórmula

$$\begin{pmatrix} e'_1 \\ e'_2 \\ e'_3 \end{pmatrix} = D^1(R) \begin{pmatrix} e_1 \\ e_2 \\ e_3 \end{pmatrix} \quad (15.34)$$

Los espinores de rango 2 transforman entonces como las componentes de un vector.

Espinor de rango 1: Como $2j = 1$ debe ser $j = 1/2$. El espinor debe tener 2 componentes y lo podremos escribir así:

$$\begin{pmatrix} e_1 \\ e_2 \end{pmatrix} \quad (15.35)$$

Frente a rotaciones se transformarán así:

$$\begin{pmatrix} e'_1 \\ e'_2 \end{pmatrix} = D^{\frac{1}{2}}(R) \begin{pmatrix} e_1 \\ e_2 \end{pmatrix} \quad (15.36)$$

con $D^{\frac{1}{2}}(R)$ matrices de 2×2 que representan rotaciones.

En general se puede definir un producto escalar de espinores:

$$(e, f) = e_1^* f_1 + e_2^* f_2 + \dots + e_{2j+1}^* f_{2j+1} = e_i^* f_i \quad (15.37)$$

Este producto es ciertamente un escalar pues ante rotaciones

$$(e', f') = e_i'^* f_i' = e_p^* f_q (D_{ip}^j)^\dagger(R) D_{iq}^j(R) \quad (15.38)$$

Basta entonces con que $D^j(R)$ sea unitaria para tener

$$(e', f') = (e, f) \quad (15.39)$$

Clase 16

Vamos ahora a tratar de hallar las matrices $D^j(R)$ en cada representación. Empecemos por la que corresponde a $j = 1$ que rota espinores de rango 2, es decir vectores de 3 componentes. Estará dada por 3 matrices de 3×3 que de hecho ya conocemos, pues coinciden (a menos de algun posible cambio de base) con las matrices que generan las rotaciones de los vectores ordinarios.

Empecemos por definir, a partir de los operadores \hat{J}_i , operadores J_{\pm} como hicimos ya con los momentos angulares orbitales \hat{L}_i :

$$J_{\pm} = J_x \pm iJ_y \quad (16.1)$$

Con $j = 1$ sabemos que $m_j = -1, 0, 1$ por lo que las autofunciones de \hat{J}^2 y J_z serán

$$|1 - 1\rangle, \quad |10\rangle, \quad |11\rangle \quad (16.2)$$

La acción de J_+ sobre estas autofunciones será:

$$\begin{aligned} \hat{J}_+ |1 1\rangle &= 0 \\ \hat{J}_+ |1 0\rangle &= \hbar |11\rangle \\ \hat{J}_+ |1 -1\rangle &= \hbar |10\rangle \end{aligned} \quad (16.3)$$

Con esto podemos construir los 9 elementos de matriz:

$$\begin{aligned} \langle 1 -1 | \hat{J}_+ | 1 -1 \rangle &= 0 & \langle 1 0 | \hat{J}_+ | 1 -1 \rangle &= \hbar & \langle 1 1 | \hat{J}_+ | 1 -1 \rangle &= 0 \\ \langle 1 -1 | \hat{J}_+ | 1 0 \rangle &= 0 & \langle 1 0 | \hat{J}_+ | 1 0 \rangle &= 0 & \langle 1 1 | \hat{J}_+ | 1 0 \rangle &= \hbar \\ \langle 1 -1 | \hat{J}_+ | 1 1 \rangle &= 0 & \langle 1 0 | \hat{J}_+ | 1 1 \rangle &= 0 & \langle 1 1 | \hat{J}_+ | 1 1 \rangle &= 0 \end{aligned}$$

O sea que podemos escribir matricialmente

$$J_+ = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (16.4)$$

Análogamente tendremos para J_- :

$$J_- = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (16.5)$$

A partir de la relación (16.1) podemos determinar $J_x = (1/2)(J_+ + J_-)$ obteniendo:

$$J_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (16.6)$$

y también $J_y = (-i/2)(J_+ - J_-)$

$$J_y = \frac{\hbar}{2i} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \quad (16.7)$$

En cuanto a J_z , tenemos que

$$\begin{aligned} \langle 1-1 | \hat{J}_z | 1-1 \rangle &= -\hbar & \langle 1 0 | \hat{J}_z | 1-1 \rangle &= 0 & \langle 1 1 | \hat{J}_z | 1-1 \rangle &= 0 \\ \langle 1-1 | \hat{J}_z | 1 0 \rangle &= 0 & \langle 1 0 | \hat{J}_z | 1 0 \rangle &= 0 & \langle 1 1 | \hat{J}_z | 1 0 \rangle &= 0 \\ \langle 1-1 | \hat{J}_z | 1 1 \rangle &= 0 & \langle 1 0 | \hat{J}_z | 1 1 \rangle &= 0 & \langle 1 1 | \hat{J}_z | 1 1 \rangle &= \hbar \end{aligned}$$

o

$$J_z = \hbar \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (16.8)$$

Estas matrices corresponden a los generadores del grupo de rotaciones en la representación en que éstos actúan sobre vectores de 3 componentes. Sin embargo, las matrices que obtuvimos al estudiar rotaciones y el momento angular orbital y sus generadores no tienen la forma que acabamos de obtener. En particular, recordemos que el generador de rotaciones alrededor del eje z (que llamamos G_z y coincidía con L_z) estaba representado por una matriz de 3×3 de la forma:

$$G_z = \hbar \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (16.9)$$

Es fácil ver, sin embargo, que existe una matriz O que por una transformación de similitud identifica a J_z con G_z :

$$J_z = O^{-1}G_zO \quad (16.10)$$

Esta transformación corresponde a pasar de G_z a una matriz diagonal como es J_z . Es decir que O es una matriz diagonalizante. Dado que se trata de matrices hermíticas, O debe ser unitaria. Vemos que O es simplemente la matriz que produce un cambio de base en el espacio de los vectores de 3 componentes. Explícitamente se encuentra que:

$$O = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{-i}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{i}{\sqrt{2}} \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (16.11)$$

En realidad, observando la forma de J_z y G_z es fácil ver que al cambiar de base lo que se hace es intercambiar el papel de las 2ª y 3ª filas y columnas. También se puede comprobar que con la misma matriz O se produce el correcto cambio de base para los generadores J_x y J_y .

Pasemos ahora a estudiar la representación que corresponde a $j = 1$, que rota espinores de rango 1, es decir de 2 componentes. Estará dada por 3 matrices de 2×2 que calcularemos de manera análoga a como hicimos para los espinores de rango 2.

Con $j = 1/2$ sabemos que $m_j = -1/2, 1/2$ por lo que las autofunciones de \hat{J}^2 y J_z serán

$$\left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle, \quad \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle \quad (16.12)$$

Conviene definir a J_{\pm} con una normalización adecuada al caso $j = 1/2$:

$$J_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}(J_x \pm iJ_y) \quad (16.13)$$

Con esta normalización, la acción de J_+ sobre las autofunciones será:

$$\begin{aligned} \hat{J}_+ \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle &= 0 \\ \hat{J}_+ \left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle &= \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle \end{aligned} \quad (16.14)$$

Con esto podemos construir los 4 elementos de matriz:

$$\begin{aligned} \langle \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} | \hat{J}_+ | \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \rangle &= 0 & \langle \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} | \hat{J}_+ | \frac{1}{2} \quad -\frac{1}{2} \rangle &= \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \\ \langle \frac{1}{2} \quad -\frac{1}{2} | \hat{J}_+ | \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \rangle &= 0 & \langle \frac{1}{2} \quad -\frac{1}{2} | \hat{J}_+ | \frac{1}{2} \quad -\frac{1}{2} \rangle &= 0 \end{aligned}$$

O sea que podemos escribir matricialmente

$$J_+ = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (16.15)$$

Análogamente tendremos para J_- :

$$J_- = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (16.16)$$

A partir de la relación (16.13) obtenemos

$$J_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \equiv \frac{\hbar}{2} \sigma_1 \quad (16.17)$$

y

$$J_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \equiv \frac{\hbar}{2} \sigma_2 \quad (16.18)$$

En cuanto a J_z , tenemos que

$$\begin{aligned} \langle \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} | \hat{J}_z | \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \rangle &= \frac{\hbar}{2} & \langle \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} | \hat{J}_z | \frac{1}{2} \quad -\frac{1}{2} \rangle &= 0 \\ \langle \frac{1}{2} \quad -\frac{1}{2} | \hat{J}_z | \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \rangle &= 0 & \langle \frac{1}{2} \quad -\frac{1}{2} | \hat{J}_z | \frac{1}{2} \quad -\frac{1}{2} \rangle &= -\frac{\hbar}{2} \end{aligned}$$

Por lo que podemos escribir

$$J_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \equiv \frac{\hbar}{2} \sigma_3 \quad (16.19)$$

A las matrices σ_i ($i = 1, 2, 3$) se las conoce como matrices de Pauli. En términos de estas matrices, una rotación R de parámetros θ_i , actuando sobre espinores de dos componentes se escribe así:

$$D^{1/2}(R) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} J_i \theta_i\right) = \exp\left(-\frac{i}{2} \sigma_i \theta_i\right) \quad (16.20)$$

Si por simplicidad consideramos una rotación alrededor del eje 3,

$$D_3^{1/2}(R) = \exp\left(-\frac{i}{2} \sigma_3 \theta_3\right) \quad (16.21)$$

y desarrollamos en serie el exponencial, tendremos:

$$D_3^{1/2}(R) = \sum_{n=0}^{\infty} (-i)^n \frac{(\sigma_3)^n}{n!} \left(\frac{\theta}{2}\right)^n \quad (16.22)$$

Es fácil ver que

$$\sigma_1^2 = \sigma_2^2 = \sigma_3^2 = I \quad (16.23)$$

por lo que (16.22) se puede escribir

$$D_3^{1/2}(R) = \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \frac{1}{(2k)!} \left(\frac{\theta}{2}\right)^{2k} - i \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \sigma_3 \frac{1}{(2k+1)!} \left(\frac{\theta}{2}\right)^{2k+1} \quad (16.24)$$

o

$$D_3^{1/2}(R) = \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) - i\sigma_3 \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (16.25)$$

Utilizando la forma explícita de σ_3 dada en (16.19) tendremos

$$D_3^{1/2}(R) = \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) - i \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) & 0 \\ 0 & \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) + i \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \end{pmatrix}$$

o

$$D_3^{1/2}(R) = \begin{pmatrix} \exp(-i\frac{\theta}{2}) & 0 \\ 0 & \exp(i\frac{\theta}{2}) \end{pmatrix} \quad (16.26)$$

Es interesante comparar esta expresión, que da la expresión de la matriz de rotación de un ángulo θ alrededor del eje z para un espinor de 2 componentes con la correspondiente a igual eje y ángulo pero para un espinor de 3 componentes (un vector):

$$\begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta & 0 \\ -\sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (16.27)$$

Si en lugar de haber considerado una rotación alrededor del eje z hubiéramos considerado una general, dependiente de tres parámetros $(\theta_1, \theta_2, \theta_3)$, después de desarrollar en serie habríamos obtenido, en lugar de (16.25)

$$D_3^{1/2}(R) = \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) I - i \frac{\sigma_i \theta_i}{|\theta|} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (16.28)$$

con

$$\theta^2 = \theta_i \theta_i$$

Nota 1: El álgebra de Lie

$$[\hat{J}_i, \hat{J}_j] = \hbar i \epsilon_{ijk} \hat{J}_k$$

corresponde a la de los generadores del grupo de rotaciones $O(3)$ (o $SO(3)$ si pedimos $\det = 1$). Pero también coincide con la de los generadores del grupo $SU(2)$ (matrices unitarias de determinante 1 cuya representación más pequeña está dada por matrices de 2×2). Sucede que existe un homomorfismo, $SU(2) \rightarrow SO(3)$, entre ambos grupos. Para los espinores que acabamos de estudiar, se puede ver que existe el isomorfismo siguiente

$$SU(2)/Z_2 \approx SO(3)$$

Aquí " $SU(2)/Z_2$ " representa el "coset" o "grupo cociente" de $SU(2)$ con el grupo de los enteros módulo 2 $Z_2 = \pm I$. Este coset corresponde a identificar a los elementos A y $-A$ de $SU(2)$ con un único elemento de $O(3)$. O sea que los elementos de $SU(2)/Z_2$ son las matrices de $SU(2)$ a menos de un signo y estos elementos coinciden con los de $SO(3)$. En general el "centro" de $SU(N)$ (i.e. el conjunto de subconjunto de elementos que conmuta con todos los elementos del grupo) es Z_N (Usando el lema de Schur puede verse fácilmente que los elementos del centro deben ser múltiplos de la identidad lo que lleva a Z_N para $SU(N)$).

Esto se puede entender fácilmente en el caso de $N = 2$: para $SO(3)$ una rotación de π y de $-\pi$ alrededor de un eje cualquiera son idénticas mientras que para $SU(2)$ difieren en un signo. Se dice que $SU(2)$ es el grupo de *recubrimiento o de spin* de $SO(3)$.

Nota 2:

Una representación es *irreducible* si no existe ningún subespacio (aparte de los subespacios triviales vacío y el que coincide con todo el espacio) que quede invariante ante las operaciones del grupo.

Resultados bien conocidos de la teoría de grupos permiten probar que, con el producto escalar que definimos para los espinores, como

$D^j(R)$ es unitaria, puede siempre escribirse como suma directa de representaciones unitarias irreducibles. O sea, que podrá escribirse así:

$$\begin{pmatrix} D^j(R) & 0_{(2j+1) \times (2j'+1)} & 0_{(2j+1) \times (2j''+1)} & \cdots \\ 0_{(2j'+1) \times (2j+1)} & D^{j'}(R) & 0_{(2j'+1) \times (2j''+1)} & \cdots \\ 0_{(2j''+1) \times (2j+1)} & 0_{(2j''+1) \times (2j'+1)} & D^{j''}(R) & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (16.29)$$

La submatriz $D^j(R)$ (de $(2j'+1) \times (2j'+1)$) actúa en el subespacio $|j'm\rangle$ con $m = -j', -j'+1, \dots, +j'$.

Los valores de j que aparecen en la descomposición (y cuántas veces aparecen) dependen del problema que uno trate. Pero lo que se puede probar en general es que *los valores son todos enteros o todos semienteros*. Esto es lo que se llama una regla de superselección.

La prueba de lo anterior está basada en el hecho de que cuando j es entero, $D_3^j(2\pi) = I$ mientras que si es semientero $D_3^j(2\pi) = -I$. En efecto, si un vector dado pudiera tener componentes en subespacios de j entero y semientero al mismo tiempo, entonces tendría la forma

$$|\psi\rangle = \alpha|\psi_e\rangle + \beta|\psi_s\rangle$$

con $|\psi_e\rangle$ en el subespacio de j entero y $|\psi_s\rangle$ en el de j semientero. Pero entonces al hacer una rotación de 2π alrededor del eje 3 la matriz actuaría como la identidad I en $|\psi_s\rangle$ y como $-I$ en $|\psi_e\rangle$. Así que el espinor rotado $|\psi\rangle^R$ tendría la forma

$$|\psi\rangle^R = \alpha|\psi_e\rangle - \beta|\psi_s\rangle$$

Pero como se trata de una rotación de 2π , $|\psi\rangle$ no puede diferir de $|\psi\rangle^R$ más que en una fase. O sea que $\alpha = 0$ ó $\beta = 0$. O sea que el espinor no puede tener simultáneamente componentes con j entero y j semientero. Por lo tanto para generar una base en el espacio de Hilbert se usan solo los valores enteros o semienteros de j , según los casos.

Clase 17

El momento angular total

Vimos a partir del experiment de Stern-Gerlach que era necesario asignar al electrón un momento angular intrínseco, que llamamos spin cuya proyección \hat{s}_z tiene autovalores $\pm 1/2$. Quiere decir que la función de onda que describe al electrón tiene que tener información sobre el spin y su proyección, Vimos que en la representación de coordenadas, dado el ket $|\psi\rangle$ que representa un estado de un sistema (el electrón, por ejemplo), la función de onda estaba dada por la proyección de ese ket sobre $|\vec{x}\rangle$, las autofunciones del operador posición,

$$\psi(\vec{x}) = \langle \vec{x} | \psi \rangle \quad (17.1)$$

Pero ahora es evidente que además de proyectar sobre $|\vec{x}\rangle$, que tiene que ver con las coordenadas espaciales (variables espaciales) del sistema, es evidente que tendremos que proyectar sobre un ket ligado a las variables de spin. Constguyamos entonces el siguiente producto tensorial:

$$|\vec{x}\rangle \otimes |sm_s\rangle \quad (17.2)$$

que para el caso específico del electrón podremos escribir como

$$|\vec{x}\rangle \otimes \left| \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right\rangle \quad (17.3)$$

El ket resultante es autofunción de \hat{x} , \hat{s}^2 y \hat{s}_z ,

$$\hat{x}|\vec{x}\rangle \otimes \left| \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right\rangle = \vec{x}|\vec{x}\rangle \otimes \left| \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right\rangle$$

$$\begin{aligned}
\hat{s}^2|\vec{x}\rangle \otimes \left|\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\right\rangle &= \hbar^2 \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1\right) |\vec{x}\rangle \otimes \left|\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\right\rangle \\
\hat{s}_z|\vec{x}\rangle \otimes \left|\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\right\rangle &= \pm \frac{1}{2} |\vec{x}\rangle \otimes \left|\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\right\rangle
\end{aligned} \tag{17.4}$$

Para simplificar la notación, escribiremos (17.3) en la forma

$$|\vec{x}\rangle \otimes \left|\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\right\rangle = |\vec{x}m_s\rangle, \quad m_s = \pm \frac{1}{2} \tag{17.5}$$

de manera que la ortonormalidad y relación de clausura para esta base se escribirá así:

$$\begin{aligned}
\langle \vec{x}m_s | \vec{x}'m_{s'} \rangle &= \delta^{(3)}(\vec{x} - \vec{x}') \delta_{m_s, m_{s'}} \\
\sum_{m_s = \pm \frac{1}{2}} \int d^3x |\vec{x}m_s\rangle \langle \vec{x}m_s| &= I
\end{aligned} \tag{17.6}$$

con lo que

$$|\psi\rangle = \sum_{m_s = \pm \frac{1}{2}} \int d^3x \langle \vec{x}m_s | \psi \rangle |\vec{x}m_s\rangle \tag{17.7}$$

o, llamando

$$\psi_{m_s}(\vec{x}) = \langle \vec{x}m_s | \psi \rangle \tag{17.8}$$

$$|\psi\rangle = \sum_{m_s = \pm \frac{1}{2}} \int d^3x \psi_{m_s}(\vec{x}) |\vec{x}m_s\rangle \tag{17.9}$$

O sea que ahora la función de onda en la representación de coordenadas tiene dos componentes,

$$\psi_{+\frac{1}{2}}(\vec{x}) \quad \psi_{-\frac{1}{2}}(\vec{x}) \tag{17.10}$$

que podemos acomodar en un espinor representado por

$$\psi(\vec{x}) = \begin{pmatrix} \psi_{+\frac{1}{2}}(\vec{x}) \\ \psi_{-\frac{1}{2}}(\vec{x}) \end{pmatrix} = \psi_{+\frac{1}{2}}(\vec{x}) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \psi_{-\frac{1}{2}}(\vec{x}) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{17.11}$$

donde

$$\begin{aligned}
\hat{s}_z \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} &= +\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\
\hat{s}_z \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} &= -\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{17.12}$$

con \hat{s}_z dado por

$$\hat{s}_z = \frac{\hbar}{2}\sigma_3 = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (17.13)$$

En resumen, la experiencia de Stern-Gerlach nos ha enseñado que además de las coordenadas, la descripción del movimiento de una partícula cuántica requiere, en casos como el del electrón, de una nueva variable específica que puede tomar solo valores discretos, relacionados con su momento angular propio, que nada tiene que ver con el momento angular orbital. Además de las variables x, y, z , la función de onda depende entonces de una variable de spin que indica el valor de la proyección del spin en la dirección de algún eje en el espacio. Se trata de una variable discreta por lo que varias notaciones son posibles:

$$\psi(x, y, z; m_s) \quad \psi_{m_s}(x, y, z) \quad \begin{pmatrix} \psi_{+\frac{1}{2}}(x, y, z) \\ \psi_{-\frac{1}{2}}(x, y, z) \end{pmatrix} \quad (17.14)$$

Se trata de un espinor de rango $2j = 1$ que se transforma frente a rotaciones tal como aprendimos. Por ejemplo, para una rotación de un ángulo infinitesimal $\delta\varphi$ alrededor del eje z tenemos

$$\psi^{\delta\varphi}(\vec{x}'; m_s) = \left(1 - \frac{i}{\hbar} s_z \delta\varphi\right) \psi(\vec{x}; m_s) \quad (17.15)$$

y para una rotación finita de un ángulo φ

$$\psi^\varphi(\vec{x}'; m_s) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} s_z \varphi\right) \psi^0(\vec{x}; m_s) \quad (17.16)$$

que explícitamente toma la forma

$$\psi^\varphi(\vec{x}'; m_s) = \left(\cos\left(\frac{\varphi}{2}\right) - i\sigma_3 \sin\left(\frac{\varphi}{2}\right)\right) \psi^0(\vec{x}; m_s) \quad (17.17)$$

Vemos que para $\varphi = 2\pi$ se tiene

$$\psi^{2\pi}(\vec{x}'; m_s) = -\psi^0(\vec{x}; m_s) \quad (17.18)$$

Para esta rotación se tiene que $\vec{x}' = \vec{x}$ por lo que

$$\psi^{2\pi}(\vec{x}; m_s) = -\psi^0(\vec{x}; m_s) \quad (17.19)$$

Y vemos entonces que el espinor cambia de signo al dar una vuelta completa al sistema de coordenadas. Vamos ahora a calcular el valor medio de \hat{s}_z en el estado $\psi(\vec{x}'; m_s)$

$$\langle \hat{s}_z \rangle = \langle \psi | \hat{s}_z | \psi \rangle = \sum_{m_s = \pm \frac{1}{2}} \int d^3x \langle \psi | \hat{s}_z | \vec{x} m_s \rangle \langle \vec{x} m_s | \psi \rangle \quad (17.20)$$

o

$$\begin{aligned} \langle \hat{s}_z \rangle &= \sum_{m_s = \pm \frac{1}{2}} \int d^3x \langle \psi | \hat{s}_z | \vec{x} m_s \rangle \psi_{m_s}(\vec{x}) \\ &= \hbar \sum_{m_s = \pm \frac{1}{2}} m_s \int d^3x \psi_{m_s}^*(\vec{x}) \psi_{m_s}(\vec{x}) \\ &= \frac{\hbar}{2} \int d^3x |\psi_{+\frac{1}{2}}|^2 - \frac{\hbar}{2} \int d^3x |\psi_{-\frac{1}{2}}|^2 \end{aligned} \quad (17.21)$$

que podemos escribir en forma compacta como

$$\langle \hat{s}_z \rangle = \frac{\hbar}{2} \int d^3x P_+(\vec{x}) - \frac{\hbar}{2} \int d^3x P_-(\vec{x}) \quad (17.22)$$

donde

$$P_{\pm}(\vec{x}) = |\psi_{\pm \frac{1}{2}}|^2 \quad (17.23)$$

de manera que $P_+(\vec{x})$ representa la densidad de probabilidad de encontrar al electrón en el punto \vec{x} con la proyección de su spin con un valor $+1/2$ y $P_-(\vec{x})$ la densidad de probabilidad de encontrar al electrón en el punto \vec{x} con la proyección de su spin con un valor $-1/2$.

Estudiemos con más detalle la rotación de estos espinores. Para eso, consideremos un punto P en el espacio:

$$\psi(P) = \begin{pmatrix} \psi_+(P) \\ \psi_-(P) \end{pmatrix} \quad (17.24)$$

Al espinor transformado por una rotación R lo anotaremos:

$$\psi'(P) = \begin{pmatrix} \psi'_+(P) \\ \psi'_-(P) \end{pmatrix} \quad (17.25)$$

Consideremos el sistema de coordenadas utilizado para ubicar al punto P . Las coordenadas antes de realizar la rotación las son \vec{x}_0 . En el sistema rotado, \vec{x}'_0 . Estas coordenadas están ligadas por la rotación así:

$$\vec{x}'_0 = R\vec{x}_0 \quad (17.26)$$

Para el espinor rotado tendremos entonces:

$$\psi'(\vec{x}'_0) \quad (17.27)$$

y para el espinor sin rotar,

$$\psi(\vec{x}_0) \quad (17.28)$$

Estos espinores están ligados por la rotación R en la representación adecuada, $D^{1/2}(R)$,

$$\psi'(\vec{x}'_0) = D^{1/2}(R)\psi(\vec{x}_0) \quad (17.29)$$

o

$$\psi'(R\vec{x}_0) = D^{1/2}(R)\psi(\vec{x}_0) \quad (17.30)$$

Si ahora hacemos un adecuado cambio de nombre llamando \vec{x} a

$$\vec{x} = R\vec{x}_0 \quad \vec{x}_0 = R^{-1}\vec{x}$$

tendremos

$$\psi'(\vec{x}) = D^{1/2}(R)\psi(R^{-1}\vec{x}) \quad (17.31)$$

Vemos que hemos logrado relacionar el espinor sin rotar con el rotado de manera que en ambos lados de la igualdad aparezcan las mismas coordenadas \vec{x} . Esto apunta a obtener una fórmula final en la que, como veremos, las coordenadas del punto no aparecen modificadas por la rotación.

Consideremos para simplificar una rotación infinitesimal de ángulo ϵ alrededor del eje z . Tenemos

$$D^{1/2}(R) \approx I - i\frac{\epsilon}{\hbar}\hat{s}_z \quad (17.32)$$

En cuanto a \vec{x} , dado que R tiene la forma

$$R \approx I - \epsilon \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (17.33)$$

con lo que

$$R \approx I + \epsilon \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (17.34)$$

podemos escribir

$$R^{-1}\vec{x} \approx \vec{x} + \epsilon \begin{pmatrix} y \\ -x \\ 0 \end{pmatrix} \quad (17.35)$$

Reemplazando todo esto en (9.31) tendremos,

$$\psi'(\vec{x}) = (I - i\frac{\epsilon}{\hbar}\hat{s}_z)\psi(x + \epsilon y, y - \epsilon x, z) \quad (17.36)$$

Desarrollando en serie ψ a orden ϵ

$$\begin{aligned} \psi'(\vec{x}) &= (I - i\frac{\epsilon}{\hbar}\hat{s}_z) \left(\psi(\vec{x}) + \epsilon y \frac{\partial \psi}{\partial x} - \epsilon x \frac{\partial \psi}{\partial y} \right) \\ &= (I - i\frac{\epsilon}{\hbar}\hat{s}_z) \left(\psi(\vec{x}) - i\frac{\epsilon}{\hbar}\hat{L}_z\psi(\vec{x}) \right) \\ &= (I - i\frac{\epsilon}{\hbar}\hat{s}_z - i\frac{\epsilon}{\hbar}\hat{L}_z)\psi(\vec{x}) \\ &= (I - i\frac{\epsilon}{\hbar}\hat{J}_z)\psi(\vec{x}) \end{aligned} \quad (17.37)$$

donde hemos escrito

$$\hat{J}_z = \hat{L}_z + \hat{s}_z \quad (17.38)$$

Podemos interpretar entonces a \hat{J}_z como el generador infinitesimal de rotaciones alrededor del eje z . Cuando actúa sobre el espinor ψ , \hat{L}_z “ataca” la parte de coordenadas y \hat{s}_z la de spin. Lo mismo podíamos haber hecho con rotaciones alrededor de cualquier eje, por lo que tiene sentido definir el momento angular total $\hat{\vec{J}}$ como

$$\hat{\vec{J}} = \hat{\vec{L}} + \hat{\vec{s}} \quad (17.39)$$

Una rotación finita general con ángulos $\vec{\theta} = (\theta_1, \theta_2, \theta_3)$ transforma entonces al espinor $\psi(\vec{x})$ según la fórmula

$$\psi'(\vec{x}) = \exp(-\frac{i}{\hbar}\vec{\theta} \cdot \hat{\vec{J}})\psi(\vec{x}) \quad (17.40)$$

Como adelantamos, en esta fórmula las coordenadas del punto en que consideramos al espinor original y al rotado son las mismas.

Dadas las álgebras que obedecen \hat{L} y \hat{s} es fácil comprobar que \hat{J} satisface:

$$[\hat{J}_i, \hat{J}_j] = \hbar i \epsilon_{ijk} \hat{J}_k \quad (17.41)$$

Un electrón en un campo magnético constante

Dado un Hamiltoniano \hat{H} , escribiremos la ecuación de Schrödinger para una partícula de spin 1/2 en la forma

$$\hat{H} \begin{pmatrix} \psi_+(\vec{x}, t) \\ \psi_-(\vec{x}, t) \end{pmatrix} = \hbar i \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \psi_+(\vec{x}, t) \\ \psi_-(\vec{x}, t) \end{pmatrix} \quad (17.42)$$

Supongamos que se trata de un electrón, sometido a un campo magnético constante que por comodidad escribiremos así:

$$\vec{B} = (0, 0, B) \quad (17.43)$$

En lo que respecta a la parte de energía cinética \hat{H}_0 , el Hamiltoniano tendrá la forma de una matriz diagonal de 2×2 :

$$\hat{H}_0 = \begin{pmatrix} \frac{\hat{p}^2}{2m} & 0 \\ 0 & \frac{\hat{p}^2}{2m} \end{pmatrix} \quad (17.44)$$

pues la energía cinética es la misma para ambas componentes del espinor que representa la función de onda del electrón de masa m . En cuanto a la energía potencial \hat{V} , corresponde a una energía potencial magnética debido a la interacción entre el campo externo y el momento magnético \hat{m}_s del electrón,

$$\hat{V} = -\hat{m}_s \cdot \vec{B} \quad (17.45)$$

Como vimos, \hat{m}_s está dado por

$$\hat{m}_s = -g\beta \frac{\vec{s}}{\hbar} \quad (17.46)$$

con $\beta = e\hbar/(2mc)$ y $g \approx 2$. Escribiremos entonces

$$\hat{V} = V_e \hat{\vec{s}} \cdot \vec{B} = V_e B \hat{s}_z \quad (17.47)$$

con

$$V_e \approx \frac{e\hbar}{mc} \quad (17.48)$$

Con esto,

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} = \begin{pmatrix} \frac{\hat{p}^2}{2m} & 0 \\ 0 & \frac{\hat{p}^2}{2m} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \frac{g\beta B}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{g\beta B}{2} \end{pmatrix} \quad (17.49)$$

o

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{g\beta B}{2} & 0 \\ 0 & \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{g\beta B}{2} \end{pmatrix} \quad (17.50)$$

Proponiendo

$$\begin{pmatrix} \psi_+(\vec{x}, t) \\ \psi_-(\vec{x}, t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_+(\vec{x}) \\ \psi_-(\vec{x}) \end{pmatrix} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E t\right) \quad (17.51)$$

pasamos a la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

$$\begin{pmatrix} \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{g\beta B}{2} & 0 \\ 0 & \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{g\beta B}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_+(\vec{x}) \\ \psi_-(\vec{x}) \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \psi_+(\vec{x}) \\ \psi_-(\vec{x}) \end{pmatrix} \quad (17.52)$$

Si el campo magnético fuera nulo, el problema se reduciría a

$$\begin{pmatrix} \frac{\hat{p}^2}{2m} & 0 \\ 0 & \frac{\hat{p}^2}{2m} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_+(\vec{x}) \\ \phi_-(\vec{x}) \end{pmatrix} = E_0 \begin{pmatrix} \phi_+(\vec{x}) \\ \phi_-(\vec{x}) \end{pmatrix} \quad (17.53)$$

Tendríamos en el caso de campo nulo dos soluciones linealmente independientes,

$$\begin{pmatrix} \phi(\vec{x}) \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{y} \quad \begin{pmatrix} 0 \\ \phi(x) \end{pmatrix} \quad (17.54)$$

con ϕ la solución de partícula libre que conocemos,

$$\frac{\hat{p}^2}{2m} \phi(\vec{x}) = E_0 \phi(x) \quad (17.55)$$

Es decir que al considerar al spin, la energía E_0 de un electrón libre resulta ser degenerada: existen entonces dos soluciones linealmente para una partícula libre con spin $1/2$, una con spin “para arriba”, la otra con spin “para abajo”.

Si ahora volvemos al caso con campo magnético no nulo, las ecuaciones para ψ_+ y ψ_- se desacoplan trivialmente:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{g\beta B}{2}\right)\psi_+(\vec{x}) &= E\psi_+(\vec{x}) \\ \left(\frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{g\beta B}{2}\right)\psi_-(\vec{x}) &= E\psi_-(\vec{x}) \end{aligned} \quad (17.56)$$

o

$$\begin{aligned} \frac{\hat{p}^2}{2m}\psi_+(\vec{x}) &= \left(E - \frac{g\beta B}{2}\right)\psi_+(\vec{x}) \\ \frac{\hat{p}^2}{2m}\psi_-(\vec{x}) &= \left(E + \frac{g\beta B}{2}\right)\psi_-(\vec{x}) \end{aligned} \quad (17.57)$$

Cada una de estas ecuaciones es idéntica a la de partícula libre pero con la energía corrida de distinta manera. Es evidente que tenemos nuevamente dos soluciones linealmente independientes que podemos escribir en términos de la solución de partícula libre ϕ

$$\begin{pmatrix} \psi_+(\vec{x}) \\ \psi_-(\vec{x}) \end{pmatrix} = \phi(\vec{x}) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{con energía } E_+ = E_0 + \beta B \quad (17.58)$$

y

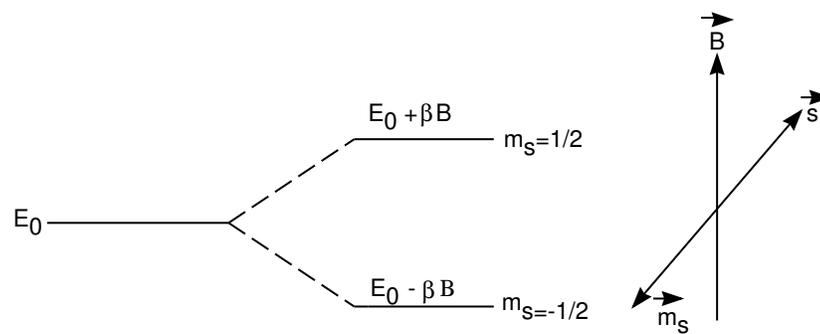
$$\begin{pmatrix} \psi_+(\vec{x}) \\ \psi_-(\vec{x}) \end{pmatrix} = \phi(\vec{x}) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \text{con energía } E_- = E_0 - \beta B \quad (17.59)$$

Es decir que el nivel de energía, que era degenerado a campo nulo, se ha desdoblado en dos niveles con energías

$$E_{\pm} = E_0 \pm \beta B \quad (17.60)$$

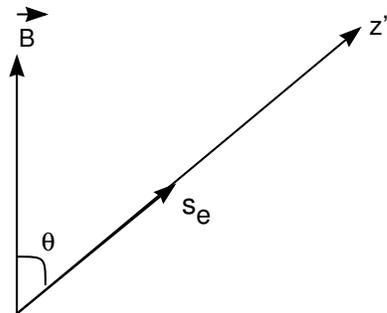
El estado con spin hacia abajo ($m_s = -1/2$) tiene entonces menor energía, lo que es razonable ya que el momento magnético tiende a alinearse en forma paralela al campo para minimizar la energía. O sea que el spin se alinea de manera antiparalela en el estado de menor energía.

A este desdoblamiento de los niveles de energía se lo llama “efecto Zeeman”. En la figura siguiente mostramos el esquema de niveles de este efecto Zeeman elemental producido por un campo magnético uniforme.



Clase 18

Supongamos que el spin de un electrón forma un ángulo θ respecto de la dirección de un campo magnético como en la figura. Supongamos que queremos escribir la función de onda de spin de tal electrón (por ahora el campo magnético simplemente nos da una manera natural de elegir el “eje z ”).



Si el spin fuera paralelo al eje z sabemos que la función de onda sería simplemente proporcional a

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Pero en este caso, como hemos elegido el eje z , no es así. Pero podemos pensar en un sistema O' en que el eje z' sí coincide con la dirección \vec{s}_e del spin del electrón. En tal sistema tendremos para el espinor que da su función de onda:

$$\psi' = C \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \tag{18.1}$$

Para escribir la función de onda del electrón en el sistema en que el eje z es paralelo a \vec{B} , podemos hacer una rotación de un ángulo $-\theta$ alrededor del eje y para lograr $z' \rightarrow z$:

$$\psi = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{s}_y(-\theta)\right)\psi' = C \exp\left(-\frac{i\theta}{2}\sigma_2\right) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (18.2)$$

o

$$\psi = C \begin{pmatrix} \cos(\frac{\theta}{2}) + i\sigma_2 \sin(\frac{\theta}{2}) \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (18.3)$$

Usando el valor de σ_2 ,

$$\psi = C \begin{pmatrix} \cos(\frac{\theta}{2}) & \sin(\frac{\theta}{2}) \\ -\sin(\frac{\theta}{2}) & \cos(\frac{\theta}{2}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = C \begin{pmatrix} \cos(\frac{\theta}{2}) \\ -\sin(\frac{\theta}{2}) \end{pmatrix} \quad (18.4)$$

Para estudiar la evolución temporal de este sistema consideramos la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo repitiendo algunos pasos que ya describimos en la clase anterior. Vimos que el Hamiltoniano de un electrón en un campo magnético \vec{B} se escribía como:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 I - \hat{m} \cdot \vec{B} \quad (18.5)$$

con \hat{m} es el momento magnético propio del electrón, que debemos introducir para explicar la experiencia de Stern-Gerlach:

$$\hat{m} = -g\beta\frac{1}{\hbar}\hat{s} = -\beta\vec{\sigma} \quad (18.6)$$

Hemos usado para el factor giromagnético del electrón el valor aproximado $g = 2$ y Tomamos $\hat{H}_0 = \hat{p}^2/2m$ y escrito explícitamente una matriz identidad en el término de energía cinética. Entonces, para el caso del campo magnético en cuestión, $\vec{B} = (0, 0, B)$, tendremos para la evolución temporal del sistema

$$(\hat{H}_0 I + \beta B \sigma_3)\psi = \hbar i \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad (18.7)$$

Mas explícitamente

$$\begin{pmatrix} \hat{p}^2/2m + \beta B & 0 \\ 0 & \hat{p}^2/2m - \beta B \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_+ \\ \psi_- \end{pmatrix} = \hbar i \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \psi_+ \\ \psi_- \end{pmatrix} \quad (18.8)$$

Llegamos así al sistema desacoplado:

$$\begin{aligned}\hbar i \frac{\partial \psi_+}{\partial t} &= (\hat{p}^2/2m + \beta B)\psi_+ \\ \hbar i \frac{\partial \psi_-}{\partial t} &= (\hat{p}^2/2m - \beta B)\psi_-\end{aligned}\quad (18.9)$$

Llamamos E_0 a la energía de la parte libre,

$$\hat{p}^2/2m\varphi(\vec{x}) = E_0\varphi(\vec{x}) \quad (18.10)$$

con lo que se tiene

$$\begin{aligned}\psi_+ &= \psi_+(\vec{x}, 0) \exp\left(-\frac{i}{\hbar}(E_0 + \beta B)t\right) \\ \psi_- &= \psi_-(\vec{x}, 0) \exp\left(-\frac{i}{\hbar}(E_0 - \beta B)t\right)\end{aligned}\quad (18.11)$$

donde $\psi_{\pm}(\vec{x}, 0) = \psi_{\pm}^0\varphi(\vec{x})$. Tomaremos como condición inicial ψ_{\pm}^0 una función de onda dada como la dada por la ecuación (18.4) (reemplazando C por alguna función de onda espacial con dependencia no trivial en las coordenadas, $\varphi(x)$),

$$\psi_+^0 = \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad \psi_-^0 = -\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (18.12)$$

Podemos entonces escribir a la solución completa en la forma

$$\begin{aligned}\psi(\vec{x}, t) &= \varphi(\vec{x}) \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \exp\left(-\frac{i}{\hbar}(E_0 + \beta B)t\right) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\ &\quad - \varphi(\vec{x}) \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \exp\left(-\frac{i}{\hbar}(E_0 - \beta B)t\right) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}\end{aligned}\quad (18.13)$$

De aquí vemos que la densidad de probabilidad de encontrar al instante t al electrón con su spin para arriba es

$$P_+ = |\psi_+|^2 = \cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (18.14)$$

y para abajo

$$P_- = |\psi_-|^2 = \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (18.15)$$

Si calculamos el valor medio de \hat{s}_z ,

$$\langle \hat{s}_z \rangle = \langle \psi | \hat{s}_z | \psi \rangle = \frac{\hbar}{2} \int d^3x |\varphi(\vec{x})|^2 \left(\cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right) - \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \right) \quad (18.16)$$

$$\langle \hat{s}_z \rangle = \hbar \cos \theta \int d^3x |\varphi(\vec{x})|^2 = \hbar \cos \theta \quad (18.17)$$

Es decir que $\langle \hat{s}_z \rangle$ es independiente del tiempo; es una constante de movimiento.

En cambio, si calculamos $\langle \hat{s}_x \rangle$ o $\langle \hat{s}_y \rangle$, veremos que sí dependen del tiempo:

$$\langle \hat{s}_x \rangle = \langle \psi | \frac{\hbar}{2} \sigma_1 | \psi \rangle = \hbar \sin \theta \cos(\omega_L t) \quad (18.18)$$

$$\langle \hat{s}_y \rangle = \langle \psi | \frac{\hbar}{2} \sigma_2 | \psi \rangle = \hbar \sin \theta \sin(\omega_L t) \quad (18.19)$$

donde la *frecuencia de Larmour* ω_L está definida como

$$\omega_L = \frac{2\beta B}{\hbar} = \frac{\Delta E}{\hbar} \quad (18.20)$$

con ΔE la diferencia de energía entre los dos niveles. Es decir que en presencia de un campo externo B , s_z es una constante de movimiento pero s_x y s_y no. El electrón se comporta como un trompo, con su momento angular intrínseco precesionando alrededor del campo magnético con una frecuencia de Larmour ω_L dada por (18.20).

Qué sucede si además del campo constante en la dirección del eje z , se tiene un campo cruzado variable en el tiempo de forma que el campo externo sea:

$$\vec{B} = (h \cos(\omega t), h \sin(\omega t), B) \quad (18.21)$$

El “Hamiltoniano de spin” será en este caso:

$$H_{spin} = \frac{g\beta}{2} (h\hat{s}_x \cos(\omega t) + h\hat{s}_y \sin(\omega t) + B\hat{s}_z) \quad (18.22)$$

hemos vuelto a introducir el factor giromagnético g pues contemplamos aplicar este ejemplo a otros casos además del de un electrón. Trabajando con la forma explícita de \vec{s} en términos de las matrices de Pauli se obtiene, luego de un poco de álgebra,

$$H_{spin} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \omega_L & \Omega \exp(-i\omega t) \\ \Omega \exp(i\omega t) & \omega_L \end{pmatrix} \quad (18.23)$$

donde

$$\Omega = \frac{g\beta}{\hbar} h$$

La ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo toma entonces para la parte de spin la forma siguiente

$$\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \omega_L & \Omega \exp(-i\omega t) \\ \Omega \exp(i\omega t) & \omega_L \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_+ \\ \psi_- \end{pmatrix} = \hbar i \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \psi_+ \\ \psi_- \end{pmatrix} \quad (18.24)$$

Si probamos con una solución de la forma

$$\psi_{\pm} = \exp(\mp i \frac{\omega_L}{2} t) c_{\pm}(t) \quad (18.25)$$

es fácil ver que las ecuaciones para $c_{\pm}(t)$ resultan

$$i\dot{c}_{\pm}(t) = \frac{\Omega}{2} \exp(\mp i(\omega - \omega_L)t) c_{\mp}(t) \quad (18.26)$$

Derivando respecto del tiempo la ecuación para \dot{c}_+ y usando la de \dot{c}_- obtenemos una ecuación de segundo orden desacoplada

$$i\ddot{c}_{\pm}(t) + i(\omega - \omega_L)\Omega\dot{c}_{\pm}(t) + \frac{\Omega^2}{4}c_{\pm}(t) = 0 \quad (18.27)$$

cuya solución es

$$c_+(t) = A \exp\left(-\frac{i}{2}((\omega - \omega_L) + \Delta)t\right) + B \exp\left(-\frac{i}{2}((\omega - \omega_L) - \Delta)t\right) \quad (18.28)$$

con

$$\Delta = \sqrt{\Omega^2 + (\omega - \omega_L)^2} \quad (18.29)$$

En cuanto a $c_-(t)$, obtenemos

$$c_-(t) = \frac{2i}{\Omega} \exp((\omega - \omega_L)t) \dot{c}_+(t) \quad (18.30)$$

Para determinar las constantes debemos dar alguna condición inicial. Supongamos que en $t = 0$ el sistema se hallaba con la proyección del spin hacia abajo,

$$c_+(0) = 0 \quad c_-(0) = 1 \quad (18.31)$$

Se encuentra entonces fácilmente que

$$A = -B = -\frac{\Omega}{2\Delta} \quad (18.32)$$

Con esto, la solución será

$$c_+(t) = -i\frac{\Omega}{\Delta} \sin\left(\frac{\Delta}{2}t\right) \exp((\omega - \omega_L)t) \quad (18.33)$$

La densidad de probabilidad P_+ al tiempo t de encontrar al sistema con el spin hacia arriba será

$$P_+(t) = |c_+(t)|^2 = \frac{\Omega^2}{\Delta^2} \sin^2\left(\frac{\Delta}{2}t\right) \quad (18.34)$$

Habiendo tomado como condición inicial que el spin apuntaba hacia abajo, podemos interpretar a P_+ como una probabilidad de transición del estado en que el spin apunta hacia abajo al estado en que el spin apunta hacia arriba. En términos de las cantidades originales, tenemos:

$$P_{\downarrow\rightarrow\uparrow}(t) = P_+(t) = \frac{1}{1 + \left(\frac{\omega - \omega_L}{\Omega}\right)^2} \sin^2\left(\frac{\Omega t}{2} \sqrt{1 + \left(\frac{\omega - \omega_L}{\Omega}\right)^2}\right) \quad (18.35)$$

Los máximos de esta función se producen para instantes t_n tales que el argumento del seno se hace $(2n + 1)\pi/2$. En particular t_0 toma el valor:

$$t_0 = \frac{\pi}{\Omega} \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{\omega - \omega_L}{\Omega}\right)^2}} \quad (18.36)$$

y

$$t_n = (2n + 1)t_0 \quad (18.37)$$

En estos instantes se tiene que

$$P_{\downarrow\rightarrow\uparrow}(t) = \frac{1}{1 + \left(\frac{\omega - \omega_L}{\Omega}\right)^2} \quad (18.38)$$

de manera que si $\omega - \omega_L \approx 0$

$$P_{\downarrow\rightarrow\uparrow}(t) \approx 1 \quad (18.39)$$

El sistema oscila entre dos niveles. El efecto es más pronunciado si la frecuencia externa del campo cruzado variable es cercana a la frecuencia de Larmor. En este caso se habla de *resonancia paramagnética*. Gracias al campo cruzado (en el plano (x, y) variable \vec{h} , además de la precesión producida por el campo constante $B\vec{k}$ el spin “cabecea” en un movimiento de nutación, máximo cuando $\omega \approx \omega_L$. No solo $\langle \hat{s}_x \rangle$ y $\langle \hat{s}_y \rangle$ varían en el tiempo como cuando solo había un campo constante $B\vec{k}$. También cambia $\langle \hat{s}_z \rangle$ y por ello hay transición. Si además hubiera habido un momento angular, en lugar de dos estados hubiera tenido $2j + 1$ y las transiciones serían entre esos estados.

Las transiciones implican una absorción de energía igual a la diferencia de energía que hay entre los dos niveles. La absorción de energía por unidad de tiempo es

$$\frac{dE}{dt} = N_+ P_{\uparrow \rightarrow \downarrow} + N_- P_{\downarrow \rightarrow \uparrow} \quad (18.40)$$

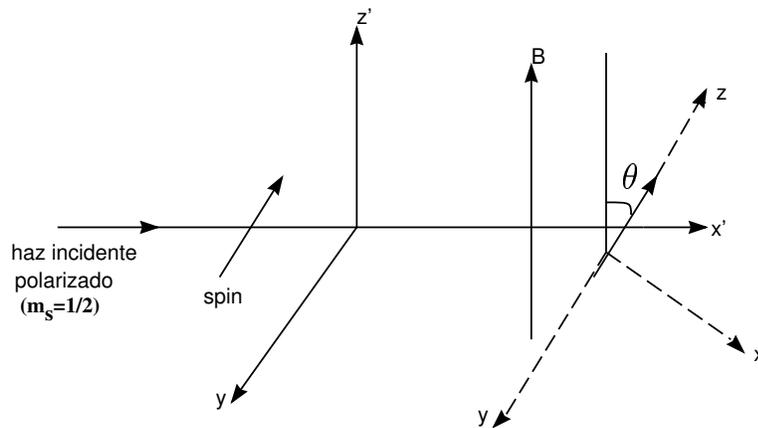
con N_{\pm} la población de los niveles. Cuando en medicina se habla de *resonancia paramagnética nuclear*, se está hablando de lo siguiente. Las moléculas de agua tienen un momento magnético de los electrones que suma a cero. Pero el protón del núcleo del Hidrógeno tiene un spin y entonces, cuando se aplica un campo externo como el estudiado, hace una transición entre dos estados y absorbe energía. El efecto es chico pero amplificado se lo ve. El agua del cuerpo entonces es utilizada para ir obteniendo una imagen a partir de los lugares en que se produce absorción de energía.

Experiencias de Stern-Gerlach en cadena

Vimos que cuando hacemos pasar un haz de electrones por un campo magnético como el de la experiencia de Stern-Gerlach, el haz se divide en dos, uno de electrones que sabemos con certeza tienen spin hacia arriba ($m_s = +1/2$) y otro con electrones con spin para abajo ($m_s = -1/2$). Cuando en un haz se conoce con certeza la orientación del spin se dice que el haz está polarizado (esto es totalmente análogo a lo que sucede con la luz polarizada; en ese caso, son los estados de spin del fotón -que puede pensarse como un spinor de rango 2, con spin 1-).

Ahora tomamos uno de los dos haces polarizados (digamos el que tiene $m_s = +1/2$) y lo hacemos pasar por otro campo magnético pero que está en una dirección que forma un ángulo θ con el primero (o sea, un ángulo θ con la dirección de polarización). Queremos responder las siguientes preguntas: ¿cuántos haces habrá a la salida? ¿cuáles son sus intensidades?

Graficamos la situación en la siguiente figura:



Hemos representado con línea punteada el sistema de ejes asociado al primer aparato. El spin del electrón, antes de pasar por el segundo aparato es paralelo al eje z del sistema punteado. Hemos representado verticalmente el eje z' que coincide con la dirección del segundo campo magnético. Podemos pasar del eje z al z' por una rotación con ángulo θ alrededor del eje y .

La función de onda del electrón cuando pasó por el primer campo magnético tiene una forma simple en el sistema sin primas:

$$\psi(\vec{x}) = \varphi(\vec{x}) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (18.41)$$

Si hacemos una rotación de $-\theta$ alrededor del eje y , podemos expresar

esta función de onda en el sistema primado:

$$\begin{aligned}\psi'(\vec{x}') &= \varphi(\vec{x}') D_y^{1/2}(-\theta) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \varphi(\vec{x}') \begin{pmatrix} \cos(\frac{\theta}{2}) & -\sin(\frac{\theta}{2}) \\ \sin(\frac{\theta}{2}) & \cos(\frac{\theta}{2}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\ &= \varphi(\vec{x}') \begin{pmatrix} \cos(\frac{\theta}{2}) \\ \sin(\frac{\theta}{2}) \end{pmatrix}\end{aligned}\tag{18.42}$$

A esta función de onda la podemos escribir ahora así:

$$\psi' = \varphi \cos(\frac{\theta}{2}) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} - \varphi \sin(\frac{\theta}{2}) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}\tag{18.43}$$

No insistimos en escribir explícitamente \vec{x}' pues en realidad representa el mismo punto que \vec{x} pero en otro sistema de referencia. Lo que interesa es que la probabilidad de encontrar al electrón en la dirección z' con proyección hacia arriba será:

$$P(\uparrow) = |\varphi|^2 \cos^2(\frac{\theta}{2})\tag{18.44}$$

y para abajo,

$$P(\downarrow) = |\varphi|^2 \sin^2(\frac{\theta}{2})\tag{18.45}$$

Si tuviera muchos electrones, lo que es probabilidad para uno es “estadística” para muchos. El cociente de (18.44) y (18.45) me daría el cociente de intensidades de ambos haces:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{P(\uparrow)}{P(\downarrow)} = \frac{\cos^2(\frac{\theta}{2})}{\sin^2(\frac{\theta}{2})}\tag{18.46}$$

Este es el cociente de intensidades de los dos haces pues aquellos electrones que tienen spin hacia arriba son los desviados hacia arriba en un campo con polo N hacia arriba y los que tienen spin hacia abajo son desviados hacia abajo. La experiencia concuerda absolutamente y da resultados muy diferentes del caso clásico: si el ángulo fuera $\theta = \pi/2$, el spin del electrón incidente sobre el segundo campo sería ortogonal al gradiente de campo y no habría fuerza actuante sobre el electrón, que no se desviaría. Sin embargo cuánticamente tendríamos:

$$P(\uparrow) = P(\downarrow) = \frac{1}{2}$$

El cociente de intensidades daría 1 y esto estará en contradicción con la intuición clásica.

Clase 19

Acoplamiento spin-órbita

Supongamos que un electrón, con un momento magnético \vec{m}_s se mueve con impulso \vec{p} en un campo eléctrico \vec{E} . Por tener carga e , genera un campo magnético

$$\vec{B} = -\frac{1}{c} \frac{\vec{p}}{m} \wedge \vec{E} \quad (19.1)$$

Habría entonces una energía de interacción entre ese campo magnético y \vec{m}_s :

$$V_{int} = -\vec{m}_s \cdot \vec{B} = \frac{1}{c} \vec{m}_s \cdot \frac{\vec{p}}{m} \wedge \vec{E} \quad (19.2)$$

Usando la expresión explícita de \vec{m}_s en términos del spin,

$$\vec{m}_s = -g \frac{\beta}{\hbar} \vec{s}$$

con $\beta = e\hbar/(2mc)$, tenemos

$$V_{int} = -\frac{g\beta}{\hbar mc} \vec{s} \cdot \vec{p} \wedge \vec{E} \quad (19.3)$$

Consideremos el caso de un potencial central,

$$\vec{E} = -e \frac{\vec{r}}{r} \frac{d\phi}{dr}$$

con ϕ el potencial escalar. En este caso, V_{int} toma la forma

$$V_{int} = \frac{ge\beta}{\hbar mc} \frac{d\phi}{rdr} \vec{s} \cdot \vec{p} \wedge \vec{r} \quad (19.4)$$

En términos del momento angular $\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p}$, tenemos finalmente

$$V_{int} = \frac{4}{\hbar} w(r) \vec{L} \cdot \vec{s} \quad (19.5)$$

con

$$w(r) = -\frac{e^2 \hbar}{4m^2 c^2} \frac{d\phi}{r dr} \quad (19.6)$$

donde hemos utilizado el valor $g = 2$ para el factor giromagnético del electrón. Cuando se tienen en cuenta las leyes de transformación relativista de los campos, se encuentra que, por puro efecto cinemático, aparece una contribución adicional a la energía que tiene la misma forma que la dada por (19.5) pero multiplicada por un factor $-1/2$. Cuando se incluye esta contribución, llamada el término de Thomas, se obtiene para la interacción spin-órbita el resultado completa

$$V_{int} = \frac{2}{\hbar} w(r) \vec{L} \cdot \vec{s} \quad (19.7)$$

El Hamiltoniano del electrón tiene entonces la forma

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \hat{p}^2/2m + e\phi(r) & 0 \\ 0 & \hat{p}^2/2m + e\phi(r) \end{pmatrix} + w(r) \vec{\sigma} \cdot \vec{L} \quad (19.8)$$

Es fácil ver que $[\hat{H}, \hat{L}_z] \neq 0$ por lo que \hat{L}_z no es un buen operador para formar el CCOC. Pero en cambio puede verse que \hat{J}^2 y \hat{J}_z sí conmutan con el Hamiltoniano y junto con \hat{s}^2 y \hat{L}^2 formarán el CCOC adecuado.

Teoría de Perturbaciones (independientes del tiempo)

Consideremos un Hamiltoniano independiente del tiempo de la forma

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V} \quad (19.9)$$

Aquí \hat{H}_0 representa un Hamiltoniano libre o el que incluye una interacción tal que sabemos resolver exactamente el problema de autofunciones y autovalores asociado:

$$\hat{H}_0 |\psi_m^{(0)}\rangle = E_m^{(0)} |\psi_m^{(0)}\rangle \quad (19.10)$$

Diremos que \hat{H}_0 es el Hamiltoniano sin perturbar. El término \hat{V} será considerado una perturbación, un potencial adicional que complica el problema de manera que, cuando se lo incluya, sea imposible hallar una solución exacta. En cuanto a λ , es un parámetro sin dimensiones que en algunos casos estará ligado a la intensidad de la perturbación y en otros nos dará simplemente una manera conveniente de controlar el orden de la aproximación que realicemos.

Consideremos para comenzar el caso en que el problema sin perturbar tiene un

Espectro discreto no degenerado

Ya que no podemos calcular exactamente los autovalores y autofunciones del problema perturbado,

$$\hat{H} |\psi_m\rangle = E_m |\psi_m\rangle \quad (19.11)$$

se puede intentar un desarrollo en serie de potencias de λ de la forma

$$E_m = E_m^{(0)} + \lambda E_m^{(1)} + \lambda^2 E_m^{(2)} + \dots \quad (19.12)$$

$$|\psi_m\rangle = \sum_n c_{mn} |\psi_n^{(0)}\rangle \quad (19.13)$$

$$c_{mn} = c_{mn}^{(0)} + \lambda c_{mn}^{(1)} + \lambda^2 c_{mn}^{(2)} + \dots \quad (19.14)$$

Insertando las expansiones (19.12)-(19.14) en la ec.(19.11) y comparando potencias de λ se tiene, al orden más bajo (λ^0),

$$\hat{H}_0 \sum_n c_{mn}^{(0)} |\psi_n^{(0)}\rangle = E_m^{(0)} \sum_n c_{mn}^{(0)} |\psi_n^{(0)}\rangle \quad (19.15)$$

o

$$\sum_n E_n^{(0)} c_{mn}^{(0)} |\psi_n^{(0)}\rangle = E_m^{(0)} \sum_n c_{mn}^{(0)} |\psi_n^{(0)}\rangle \quad (19.16)$$

que tiene como solución:

$$c_{mn}^{(0)} = \delta_{mn} \quad (19.17)$$

A orden 1 en λ se tiene:

$$\sum_n E_n^{(0)} c_{mn}^{(1)} |\psi_n^{(0)}\rangle + \hat{V} |\psi_m^{(0)}\rangle = E_m^{(0)} \sum_n c_{mn}^{(1)} |\psi_n^{(0)}\rangle + E_m^{(1)} |\psi_m^{(0)}\rangle \quad (19.18)$$

Multiplicando por $\langle \psi_m^{(0)} |$ se obtiene

$$c_{mm}^{(1)} E_m^{(0)} + \langle \psi_m^{(0)} | \hat{V} | \psi_m^{(0)} \rangle = c_{mm}^{(1)} E_m^{(0)} + E_m^{(1)} \quad (19.19)$$

de donde obtenemos para la primera corrección a la energía sin perturbar,

$$E_m^{(1)} = \langle \psi_m^{(0)} | \hat{V} | \psi_m^{(0)} \rangle \equiv V_{mm} = \int d^3x \psi_m^{(0)*}(x) \hat{V}(x) \psi_m^{(0)}(x) \quad (19.20)$$

Si en cambio tomamos la ecuación (19.18) pero la multiplicamos por $\langle \psi_k^{(0)} |$ con $k \neq m$, obtenemos

$$E_k^{(0)} c_{mk}^{(1)} + V_{mk} = E_m^{(0)} c_{mk}^{(1)} \quad (19.21)$$

de donde obtenemos:

$$c_{mk}^{(1)} = \frac{V_{mk}}{E_m^{(0)} - E_k^{(0)}} \quad k \neq m \quad (19.22)$$

Solo nos queda a orden λ por determinar $c_{mm}^{(1)}$. Pero basta notar que $|\psi_m\rangle$ debe estar normalizada orden a orden para que pueda hallarse este coeficiente en términos de todos los demás.

Para determinar cuán buena es esta aproximación, notemos que para que la energía sin perturbar no se vea corregida demasiado al calcular la primera corrección debe ser

$$|V_{mm}| \ll E_m^{(0)} \quad (19.23)$$

En cuanto a las funciones de onda, se ve que para que la aproximación sea buena debe cumplirse que

$$|V_{mn}| \ll |E_m^{(0)} - E_n^{(0)}| \quad (19.24)$$

Se puede continuar calculando los órdenes siguientes de manera análoga. Por ejemplo, a orden λ^2 se obtiene:

$$E_m^{(2)} = \sum_{n \neq m} \frac{|V_{mn}|^2}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad (19.25)$$

Vemos que si estudiamos cuánto cambia el estado fundamental ($m = 0$), como $E_n^{(0)} > E_0^{(0)}$ esta corrección de segundo orden será siempre negativa.

Si además de espectro discreto hubiera continuo, las fórmulas anteriores se generalizan trivialmente agregando términos con integrales análogos a los que escribimos como sumas.

Un primer ejemplo

Consideremos el caso en el que un potencial de oscilador armónico es perturbado por términos cúbicos y cuárticos:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + g_3 x^3 + g_4 x^4 \quad (19.26)$$

con

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \quad (19.27)$$

En este caso el papel de $\lambda \hat{V}$ lo juegan los términos anarmónicos,

$$\lambda \hat{V} = g_3 x^3 + g_4 x^4 \quad (19.28)$$

La energía del problema sin perturbar es la que conocemos para el oscilador.

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + \dots = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) + E_n^{(1)} + \dots \quad (19.29)$$

En cuanto a $E_n^{(1)}$ tenemos

$$E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | (g_3 x^3 + g_4 x^4) | \psi_n^{(0)} \rangle \quad (19.30)$$

o

$$E_n^{(1)} = \int_{-\infty}^{\infty} dx |\psi_n^{(0)}|^2 (g_3 x^3 + g_4 x^4) \quad (19.31)$$

Vimos que las autofunciones del oscilador tienen paridad definida. Al cambiar $x \rightarrow -x$ la función de onda sin perturbar se mantiene invariante o cambia de signo pero su módulo cuadrado es en cualquier caso invariante. Como $dx \rightarrow -dx$ y los límites de la integral se invierten, es fácil ver que el término cúbico no contribuye por lo que tenemos

$$E_n^{(1)} = \int_{-\infty}^{\infty} dx |\psi_n^{(0)}|^2 g_4 x^4 \quad (19.32)$$

Reemplazando explícitamente las autofunciones del oscilador se obtiene:

$$E_n^{(1)} = \frac{3}{4} g_4 \left(\frac{\hbar}{m\omega} \right)^2 (2n^2 + 2n + 1) \quad (19.33)$$

vemos que si $g_4 > 0$, $E_n^{(1)} > 0$ y el valor de la energía se hace mayor a causa de la perturbación. En cuanto a g_3 , recién contribuirá a segundo orden.

Efecto Stark

Supongamos que sometemos al electrón del átomo de Hidrógeno a un campo externo eléctrico, constante \vec{E} . Ignoramos por ahora el acoplamiento de \vec{E} con el momento magnético intrínseco del electrón. La energía potencial del electrón en tal campo será entonces:

$$V = -e\vec{E} \cdot \vec{r} \quad (19.34)$$

Tenemos entonces

$$\hat{H} = \hat{H}_{hid} - e\vec{E}\cdot\vec{r} \quad (19.35)$$

donde \hat{H}_{hid} es el Hamiltoniano del átomo de hidrógeno sin perturbar, cuyos autovalores y autofunciones conocemos. La primera corrección $E_n^{(1)}$ a la energía $E_n^{(0)}$ del nivel n (no degenerado, para que valgan nuestras fórmulas), provocada por el campo eléctrico será:

$$E_n^{(1)} = -\langle\psi_n^{(0)}|e\vec{E}\cdot\vec{r}|\psi_n^{(0)}\rangle = -e\vec{E}\langle\psi_n^{(0)}|\vec{r}|\psi_n^{(0)}\rangle \quad (19.36)$$

Para que esta aproximación sea buena, el campo eléctrico externo tiene que ser menor que el producido por el núcleo del átomo que, calculado a una distancia equivalente al radio de Bohr, es aproximadamente

$$\frac{1}{ea}E_{coul} \sim 10^{10} \text{ volts/m}$$

Definamos

$$\vec{r}_{nk} = \langle\psi_n^{(0)}|\vec{r}|\psi_k^{(0)}\rangle = \int d^3x \psi_n^{(0)*}(\vec{x})\psi_k^{(0)}(\vec{x})\vec{r} \quad (19.37)$$

Sabemos que las autofunciones del átomo de hidrógeno tienen paridad definida por lo que

$$\vec{r}_{nn} = \int d^3x |\psi_n^{(0)}(\vec{x})|^2 \vec{r} = 0 \quad (19.38)$$

y la primer corrección provocada por el campo externo será de segundo orden. Por eso se habla de *efecto Stark cuadrático*. Es de señalar que estamos considerando el caso de niveles no degenerados para los cuales vale la teoría de perturbaciones tal como la desarrollamos hasta aquí. Veremos luego, al extender el método de perturbaciones al caso de niveles degenerados, que el *efecto Stark lineal* tiene también lugar en el átomo de hidrógeno.

Tenemos entonces:

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(2)} + \dots \quad (19.39)$$

con $E_n^{(2)}$ dada por la fórmula (19.25)

$$E_n^{(2)} = e^2 \sum_{k \neq n} \frac{\vec{E}\cdot\vec{r}_{nk} \vec{E}\cdot\vec{r}_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \quad (19.40)$$

Estudiemos el caso del nivel fundamental (que es no degenerado) y consideremos el caso en que $\vec{E} = (0, 0, E)$. Tenemos

$$E_1^{(2)} = e^2 E^2 \sum_{k \neq 1} \frac{\vec{z}_{1k} \vec{z}_{k1}}{E_1^{(0)} - E_k^{(0)}} = e^2 E^2 \sum_{k \neq 1} \frac{|\vec{z}_{k1}|^2}{E_1^{(0)} - E_k^{(0)}} \quad (19.41)$$

Hay una manera sencilla de calcular la suma (19.41) que utilizaremos ahora. Supongamos conocer una cierta función $F(\vec{r})$ tal que

$$z|\psi_1^{(0)}\rangle = [F(\vec{r}), \hat{H}_{hid}]|\psi_1^{(0)}\rangle \quad (19.42)$$

Tendremos entonces

$$z_{k1} = \langle \psi_k^{(0)} | [F(\vec{r}), \hat{H}_{hid}] | \psi_1^{(0)} \rangle = (E_1^{(0)} - E_k^{(0)}) \langle \psi_k^{(0)} | F(\vec{r}) | \psi_k^{(0)} \rangle \quad (19.43)$$

De esta manera, reemplazando en (19.41) tendremos

$$E_1^{(2)} = e^2 E^2 \sum_{k \neq 1} z_{1k} F_{k1} = e^2 E^2 \sum_k z_{1k} F_{k1} - z_{11} F_{11} \quad (19.44)$$

Pero por paridad $z_{11} = 0$. En cuanto a la suma, por completitud tenemos

$$\begin{aligned} E_1^{(2)} &= e^2 E^2 \sum_k z_{1k} F_{k1} = e^2 E^2 \sum_k \langle \psi_1^{(0)} | z | \psi_k^{(0)} \rangle \langle \psi_k^{(0)} | F | \psi_1^{(0)} \rangle \\ &= e^2 E^2 \langle \psi_1^{(0)} | z F | \psi_1^{(0)} \rangle \end{aligned} \quad (19.45)$$

Es fácil hallar la función $F(\vec{r})$. Basta notar que

$$[F(\vec{r}), \hat{H}_{hid}] = [F(\vec{r}), \frac{\hat{p}^2}{2m}] \quad (19.46)$$

con lo que la ecuación a resolver será:

$$z\psi_1^{(0)} = -\frac{\hbar^2}{2m} (F(\vec{r})\nabla^2\psi_1^{(0)} - \nabla^2(F(\vec{r})\psi_1^{(0)})) \quad (19.47)$$

Usando la forma explícita de $\psi_1^{(0)}$,

$$\psi_1^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} \exp(-r/a)$$

con $a = \hbar^2/(me^2)$ el radio de Bohr, se llega a una ecuación de segundo orden para F cuya solución es:

$$F(\vec{r}) = -\frac{ma}{\hbar^2} \left(\frac{r}{2} + a \right) z \quad (19.48)$$

con lo que finalmente volviendo a la ecuación (19.45) nos resta calcular

$$E_1^{(2)} = e^2 E^2 \langle \psi_1^{(0)} | z F | \psi_1^{(0)} \rangle = -\frac{e^2 E^2 ma}{\hbar^2} \langle \psi_1^{(0)} | z^2 \left(\frac{r}{2} + a \right) | \psi_1^{(0)} \rangle \quad (19.49)$$

Dada la simetría de la función de onda del estado fundamental del átomo de hidrógeno, podemos reemplazar z^2 por $r^2/3$ y enfrentar una integral radial que se calcula muy simplemente. El resultado final es:

$$E_1^{(2)} = -\frac{9}{4} a^3 E^2 \quad (19.50)$$

Vemos que la primera corrección a la energía del estado fundamental es negativa por lo que el valor de la energía del fundamental es, en presencia de un campo eléctrico, más negativa que en un átomo sin perturbar. Si recuperamos las unidades habituales (lo que incluye reintroducir la constante dieléctrica ϵ_0) tendremos entonces

$$E_1 = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a} - 9\pi\epsilon_0 a^3 E^2 \quad (19.51)$$

Clase 20

Teoría de perturbaciones

Espectro degenerado

En el caso no degenerado, al desarrollar la función de onda del sistema perturbado con Hamiltoniano \hat{H} en términos del problema sin perturbar, con Hamiltoniano \hat{H}_0 ,

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V} \quad (20.1)$$

$$\hat{H}|\psi_m\rangle = E_m|\psi_m\rangle \quad (20.2)$$

$$\hat{H}_0|\psi_m^{(0)}\rangle = E_m^{(0)}|\psi_m^{(0)}\rangle \quad (20.3)$$

$$|\psi_m\rangle = \sum_n c_{mn} |\psi_n^{(0)}\rangle \quad (20.4)$$

y proponer

$$c_{mn} = c_{mn}^0 + \lambda c_{mn}^{(1)} + \dots \quad (20.5)$$

$$E_m = E_m^{(0)} + \lambda E_m^{(1)} + \dots \quad (20.6)$$

había resultado

$$c_{mn}^{(0)} = \delta_{mn} \quad (20.7)$$

$$E_m^{(1)} = V_{mm} = \langle \psi_m^{(0)} | \hat{V} | \psi_m^{(0)} \rangle \quad (20.8)$$

Si el nivel de energía $E_m^{(0)}$ tiene una degeneración D , es evidente que en lugar de tener una única función de onda para elegir a orden cero se tendrán D posibilidades de manera que en lugar de (20.7) se tiene:

$$c_{mm_r}^{(0)} = c_r \delta_{mm_r} \quad r = 1, 2, \dots, D \quad (20.9)$$

Ahora podemos repetir lo hecho en el caso sin degeneración: insertando los desarrollos (20.5)-(20.6) en (20.2) tendremos

$$\begin{aligned} & (\hat{H}_0 + \lambda \hat{V}) \left(\sum_{r=1}^D c_r |\psi_{m_r}^{(0)}\rangle + \lambda \sum_n c_{mn}^{(1)} |\psi_n^{(0)}\rangle + \dots \right) = \\ & (E_m^{(0)} + \lambda E_m^{(1)} + \dots) \left(\sum_{r=1}^D c_r |\psi_{m_r}^{(0)}\rangle + \lambda \sum_n c_{mn}^{(1)} |\psi_n^{(0)}\rangle + \dots \right) \end{aligned} \quad (20.10)$$

A orden cero la igualdad se satisface automáticamente. A orden λ tenemos:

$$\begin{aligned} \hat{V} \sum_{r=1}^D c_r |\psi_{m_r}^{(0)}\rangle + \sum_n c_{mn}^{(1)} E_n^{(0)} |\psi_n^{(0)}\rangle = \\ E_m^{(0)} \sum_n c_{mn}^{(1)} |\psi_n^{(0)}\rangle + E_n^{(1)} \sum_{r=1}^D c_r |\psi_{m_r}^{(0)}\rangle \end{aligned} \quad (20.11)$$

o

$$(\hat{V} - E_n^{(1)}) \sum_{r=1}^D c_r |\psi_{m_r}^{(0)}\rangle = \sum_n (E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) c_{mn}^{(1)} |\psi_n^{(0)}\rangle \quad (20.12)$$

Multiplicando por $\langle \psi_{m_r'} |$ se anula siempre el lado derecho se y entonces el izquierdo debe cumplir

$$\sum_{r=1}^D c_r \left(\langle \psi_{m_r'} | \hat{V} | \psi_{m_r}^{(0)} \rangle - E_m^{(1)} \delta_{m_r' m_r} \right) = 0 \quad (20.13)$$

o, de manera compacta

$$\sum_{r=1}^D c_r \left(V_{m_r' m_r} - E_m^{(1)} \delta_{m_r' m_r} \right) = 0 \quad (20.14)$$

Para que este sistema de ecuaciones homogéneas tenga solución no trivial es necesario que el determinante del sistema se anule,

$$\det \left(V_{m_r' m_r} - E_m^{(1)} \delta_{m_r' m_r} \right) = 0 \quad (20.15)$$

En general esta ecuación secular admite D soluciones reales. Una vez hallados los autovalores $E_n^{(1)}$, se sustituyen en las ecuaciones y se obtienen los c_r . Tomemos el caso mas simple, de una degeneración doble. En este caso $m_r = 1, 2$ y la ecuación secular resulta

$$\begin{vmatrix} V_{11} - E_m^{(1)} & V_{12} \\ V_{21} & V_{22} - E_m^{(1)} \end{vmatrix} = 0 \quad (20.16)$$

Las dos soluciones que resultan de la ecuación de segundo grado que se deriva de (20.16) son:

$$E_m^{(1)} = \frac{1}{2}(V_{11} + V_{22}) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(V_{11} + V_{22})^2 + 4(|V_{12}|^2 - V_{11}V_{22})} \quad (20.17)$$

Donde antes había un nivel doblemente degenerado, ahora hay dos niveles cuya diferencia de energías es

$$\Delta E_m = \sqrt{(V_{11} + V_{22})^2 + 4(|V_{12}|^2 - V_{11}V_{22})} \quad (20.18)$$

Efecto Stark lineal

Ahora sí estamos en condiciones de estudiar el efecto Stark para el caso de un nivel degenerado en el que la corrección de primer orden no se anula necesariamente como sucedía con el nivel fundamental. Consideremos el primer estado excitado del átomo de hidrógeno.

El nivel tiene un número cuántico $n = 2$ por lo que su degeneración es $n^2 = 4$: los cuatro estados con $l = 0, m = 0$ y $l = 1, m = 0, \pm 1$, tienen todos la misma energía. Si ahora sometemos al átomo a la acción de un campo eléctrico $\vec{E} = (0, 0, E)$, tendremos una perturbación $V = -eEz$ por lo que los elementos de matriz que jugarán un papel en nuestro análisis serán

$$V_{m_r, m_r} = -eE \int d^3x \psi_{2l'm'}^*(\vec{x}) z \psi_{2lm}(\vec{x}) \quad (20.19)$$

donde las funciones de onda del primer estado excitado pueden ser escritas como

$$\psi_{2lm}(\vec{x}) = f_{2l}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (20.20)$$

La paridad de esta función de onda depende de los armónicos esféricos que satisfacen

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = (-1)^l Y_{lm}(\pi - \theta, \varphi + \pi) \quad (20.21)$$

Entonces, la paridad \mathcal{P} del producto de funciones de onda veces z será:

$$\mathcal{P}(\psi_{2l'm'}^*(\vec{x})z\psi_{2lm}(\vec{x})) = (-1)^{l+l'+1} \quad (20.22)$$

Como este producto debe ser par para que no se anule la integral, debera cumplirse que

$$l + l' + 1 = 2k \quad (20.23)$$

o sea que no pueden ser al mismo tiempo l y l' iguales. Unos pocos elementos de matriz del potencial serán entonces no nulos:

$$V_{l'm',lm} = \begin{pmatrix} 0 & V_{00,10} & V_{00,11} & V_{00,1-1} \\ V_{10,00} & 0 & 0 & 0 \\ V_{11,00} & 0 & 0 & 0 \\ V_{1-1,00} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (20.24)$$

Es fácil ver que de los 6 elementos que nos resta calcular, hay cuatro que se anulan. En efecto, consideremos los elementos de matriz

$$\begin{aligned} \langle l'm' | \hat{L}_z z | lm \rangle &= \hbar m' \langle l'm' | z | lm \rangle \\ \langle l'm' | z \hat{L}_z | lm \rangle &= \hbar m \langle l'm' | z | lm \rangle \end{aligned}$$

Si restamos ambas igualdades tendremos

$$\langle l'm' | [\hat{L}_z, z] | lm \rangle = \hbar(m' - m) \langle l'm' | z | lm \rangle \quad (20.25)$$

Pero como $[\hat{L}_z, z] = 0$ el lado derecho de (20.25) debe anularse lo que implica que

$$\langle l'm' | z | lm \rangle = 0 \quad \text{si } m \neq m' \quad (20.26)$$

Entonces, solo nos queda por calcular

$$V_{l'm',lm} = \begin{pmatrix} 0 & V_{00,10} & 0 & 0 \\ V_{10,00} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (20.27)$$

Fácilmente se encuentra que

$$V_{00,10} = V_{10,00} = -\frac{eE}{32\pi a^3} \int d^3x \left(\frac{r}{a}\right) \exp\left(-\frac{1}{2a}\right) \left(2 - \frac{r}{a}\right) \cos\theta = -3eEa \quad (20.28)$$

Tenemos entonces

$$V_{l'm',lm} = \begin{pmatrix} 0 & -3eEa & 0 & 0 \\ -3eEa & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (20.29)$$

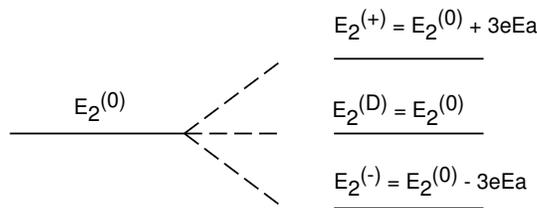
Vemos que hay dos autovalores nulos (que no corregirán la energía a orden cero del primer nivel excitado). Nos queda un bloque superior no trivial del que estudiaremos la ecuación secular:

$$\begin{vmatrix} -E_2^{(1)} & -3eEa \\ -3eEa & -E_2^{(1)} \end{vmatrix} = 0 \quad (20.30)$$

La solución de esta ecuación nos da los dos valores no nulos de corrección de la energía del primer nivel excitado del átomo de Hidrógeno en presencia de un campo eléctrico constante:

$$E_2^{(1)} = \pm 3eEa \quad (20.31)$$

Sin perturbación, este nivel era degenerado 4 veces. Ahora dos de los niveles se han desdoblado y solo queda una degeneración doble, según vemos en el esquema siguiente



Los estados que tenían $m = 0$ ahora no son ya degenerados. Una vez conocidos los autovalores, podemos obtener las autofunciones fácilmente. Para empezar, la ecuación homogénea es

$$c_r (V_{l'm',lm} - E_2^{(1)}) = 0 \quad r = 1, 2 \quad (20.32)$$

Para el autovalor $E_2^{(+)}$ se obtiene

$$(c_r^+) = \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \quad (20.33)$$

y para el autovalor $E_2^{(-)}$

$$(c_r^-) = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (20.34)$$

En los vectores columna, la fila de arriba corresponde a $l = 0, m = 0$ y la de abajo a $l = 1, m = 0$.

Conocidos los c_r , podemos ahora escribir las funciones de onda asociadas con cada nivel:

$$\psi^{(+)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{200}^{(0)} - \psi_{210}^{(0)}) \quad (20.35)$$

$$\psi^{(-)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{200}^{(0)} + \psi_{210}^{(0)}) \quad (20.36)$$

$$\psi^{(D)} = \psi_{211}^{(0)}, \quad \psi_{21-1}^{(0)} \quad (20.37)$$

Acoplamiento spin-órbita

Vimos que cuando una partícula cargada y con spin como el electrón se mueve en un campo eléctrico central como en el caso del átomo de hidrógeno, existe una interacción entre su momento magnético y el campo. Por argumentos de cuantificación canónica logramos escribir esa interacción para un electrón en un potencial eléctrico ϕ en la forma:

$$\hat{V}_{int} = \frac{2}{\hbar} w(r) \hat{L} \cdot \hat{s} \quad (20.38)$$

con

$$w(r) = \frac{e\hbar}{4m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{d\phi}{dr} \quad (20.39)$$

El Hamiltoniano \hat{H} que describe entonces al electrón en un átomo de hidrógeno tendrá entonces la forma:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}_{int} \quad (20.40)$$

con \hat{H}_0 dado por

$$\hat{H}_0 = \begin{pmatrix} \hat{p}^2/2m + \phi & 0 \\ 0 & \hat{p}^2/2m + \phi \end{pmatrix} \quad (20.41)$$

con $\phi = \phi(r)$ el potencial Coulombiano producido por el núcleo del átomo.

Las autofunciones del problema sin perturbar son, como vimos:

$$R_{nl}Y_{lm}(\theta, \varphi) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad R_{nl}Y_{lm}(\theta, \varphi) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (20.42)$$

Son autofunciones del CCOC del Hamiltoniano sin perturbar, $\{\hat{H}_0, \hat{L}^2, \hat{L}_z, \hat{s}^2, \hat{s}_z\}$, que denotaremos como $|nl m_l 1/2 m_s\rangle$. Para n fijo, tenemos una degeneración de $2(2l+1)$, el factor 2 originado en las dos posibles proyecciones del spin y el factor $2l+1$ en las posibles proyecciones del momento angular orbital.

Pero como ya señalamos antes, al agregar el término spin-órbita los operadores \hat{L}_z y \hat{s}_z dejan de conmutar con \hat{H} por lo que utilizar la base anterior en el análisis perturbativo resultaría engorroso. Para evitar esta complicación, notemos que el acoplamiento spin-órbita se puede escribir así:

$$\hat{L} \cdot \hat{s} = \frac{1}{2}(\hat{L} + \hat{s})^2 - \frac{1}{2}\hat{L}^2 - \frac{1}{2}\hat{s}^2 = \frac{1}{2}(\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{s}^2) \quad (20.43)$$

Esto nos hace ver que \hat{J}^2 y \hat{J}_z conmutan con \hat{H} (además de conmutar naturalmente con \hat{L}^2 y \hat{s}^2). Quiere decir que la base natural para el problema perturbado es la provista por el CCOC $\{\hat{H}, \hat{J}^2, \hat{L}^2, \hat{s}^2, \hat{J}_z\}$.

Tratemos entonces de escribir las autofunciones del problema sin perturbar en términos de esta base para luego usarlas fácilmente para calcular los elementos de matriz de la perturbación. La idea es entonces hacer un cambio de base como el siguiente:

$$|nl \frac{1}{2} m_l m_s\rangle = \sum_{j m_j} C_{j m_j} |nl \frac{1}{2} j m_j\rangle \quad (20.44)$$

Podemos escribir a los kets de la ecuación anterior así:

$$\begin{aligned} |nl \frac{1}{2} m_l m_s\rangle &= |nl \frac{1}{2}\rangle \otimes |m_l m_s\rangle \\ |nl \frac{1}{2} j m_j\rangle &= |nl \frac{1}{2}\rangle \otimes |j m_j\rangle \end{aligned} \quad (20.45)$$

vemos entonces que la parte de las autofunciones correspondiente a \hat{L}^2 y \hat{s}^2 es común a ambas,

$$|nl \frac{1}{2}\rangle = Y_{lm} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad o \quad |nl \frac{1}{2}\rangle = Y_{lm} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (20.46)$$

El cambio de base se refiere entonces a

$$|m_l m_s\rangle = \sum_{j, m_j} C_{j, m_j} |j m_j\rangle \quad (20.47)$$

Nuevamente, podemos asociar a los kets en esta ecuación con armónicos esféricos y autofunciones de \hat{s}_z :

$$|m_l m_s\rangle = Y_{lm_l} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad o \quad |m_l m_s\rangle = Y_{lm_l} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (20.48)$$

$$|j m_j\rangle = Y_{jm_j} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad o \quad |j m_j\rangle = Y_{jm_j} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (20.49)$$

Es fácil obtener, haciendo actuar por ejemplo \hat{J}_z sobre las autofunciones de la vieja base la relación que hay entre m_j , m_l y m_s . Por ejemplo:

$$\hat{J}_z Y_{lm_l} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = (\hat{L}_z + \hat{s}_z) Y_{lm_l} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \hbar(m_l + \frac{1}{2}) Y_{lm_l} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (20.50)$$

De ésta y de la relación análoga para la otra autofunción se desprende que

$$m_j = m_l + m_s$$

De esta manera podemos poner

$$|j m_j\rangle = A Y_{lm_j - \frac{1}{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + B Y_{lm_j + \frac{1}{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (20.51)$$

Esta combinación da el valor correcto de m_j :

$$\begin{aligned} \hat{J}_z |j m_j\rangle &= \hbar A (m_j - \frac{1}{2} + \frac{1}{2}) Y_{lm_j - \frac{1}{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \\ &\quad \hbar B (m_j + \frac{1}{2} - \frac{1}{2}) Y_{lm_j + \frac{1}{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \\ &= \hbar m_j |j m_j\rangle \end{aligned} \quad (20.52)$$

Falta determinar los coeficientes A y B . Es fácil ver que se pueden ajustar recordando que

$$\hat{J}^2|j m_j\rangle = \hbar^2 j(j+1)|j m_j\rangle$$

Imponiendo esto a la combinación lineal (20.51) se obtiene un sistema homogéneo de dos ecuaciones para A y B . De la condición de que el determinante se anule para que haya solución no trivial resulta una condición para j

$$j = (l \pm \frac{1}{2}) \quad (20.53)$$

Utilizando cada uno de estos dos valores, se determinan A y B y finalmente se tiene

$$|j = l + \frac{1}{2} m_j\rangle = \frac{1}{\sqrt{2l+1}} \left(\sqrt{l+m_j + \frac{1}{2}} Y_{lm_j - \frac{1}{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \sqrt{l-m_j + \frac{1}{2}} Y_{lm_j + \frac{1}{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right) \quad (20.54)$$

$$|j = l - \frac{1}{2} m_j\rangle = \frac{1}{\sqrt{2l+1}} \left(-\sqrt{l-m_j + \frac{1}{2}} Y_{lm_j - \frac{1}{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \sqrt{l+m_j + \frac{1}{2}} Y_{lm_j + \frac{1}{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right) \quad (20.55)$$

Ahora sí podemos calcular fácilmente los elementos de matriz de la perturbación en términos de las autofunciones sin perturbar pero escritas en la base conveniente (aquella en que la perturbación es diagonal). Obtenemos:

$$\begin{aligned} \Delta E &\equiv V_{int}^{jm_j, j'm'_j} = \hbar \int r^2 dr |R_{nl}|^2 w(r) \delta_{jj'} \delta_{m_j m_{j-1}} \times \\ &\quad \left(j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right) \\ &= \langle W \rangle \delta_{jj'} \delta_{m_j m_{j-1}} \left(j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right) \end{aligned} \quad (20.56)$$

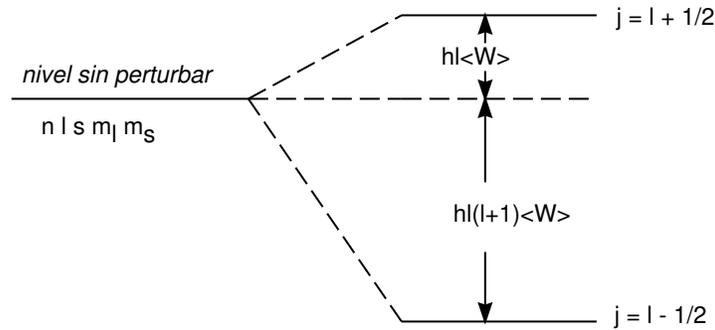
Vemos que si $j = l + 1/2$

$$\Delta E = \hbar l \langle W \rangle \quad (20.57)$$

mientras que si $j = l - 1/2$

$$\Delta E = -\hbar l(l+1) \langle W \rangle \quad (20.58)$$

Tenemos entonces el siguiente esquema de niveles:



Estructura Fina

Vemos que de la degeneración que teníamos, se rompió la ligada a m_s .

Para analizar la validez de la aproximación que hemos realizado recordemos que la condición que hacía adecuado el desarrollo perturbativo era:

$$\left| \frac{\Delta E}{E_n^{(0)}} \right| \ll 1 \Rightarrow \frac{\hbar \langle w \rangle}{E_n^{(0)}} \ll 1 \quad (20.59)$$

Por definición tenemos

$$w = -\frac{e\hbar}{4m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{d\phi}{dr} = \frac{e^2\hbar}{4m^2c^2} \frac{1}{r^3} \quad (20.60)$$

de manera que

$$\langle w \rangle = \frac{e^2\hbar}{4m^2c^2} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = \frac{e^2\hbar}{4m^2c^2} \frac{1}{a^3} \quad (20.61)$$

con a el radio de Bohr. Reemplazando los valores numéricos, la condición (20.59) toma la forma

$$\frac{h\langle w \rangle}{E_n^{(0)}} \approx \frac{\alpha}{n} \ll 1 \quad (20.62)$$

donde α es la llamada constante de estructura fina, $\alpha = 137$. Es decir que es una buena aproximación si no tenemos en cuenta los efectos relativistas que resultan ser más importantes en el hidrógeno (pero no en átomos multielectrónicos).

Clase 21

Efecto Zeeman

Supongamos que sometemos a un átomo como el de hidrógeno a la acción de un campo magnético \vec{B} , constante, en la dirección del eje z , $\vec{B} = (0, 0, B)$. Además de la interacción spin-órbita que ya estudiamos, tendremos ahora una interacción entre \vec{B} y los momentos angulares orbital y de spin, de manera que el Hamiltoniano del sistema será:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \frac{w(r)}{\hbar}(\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{s}^2) + \frac{eB}{2mc}(\hat{L}_z + 2\hat{s}_z) \quad (21.1)$$

(Hemos escrito como antes al término $\hat{L} \cdot \hat{s}$ en términos del momento angular total \hat{J}^2 . Nótese el factor 2 frente al operador de spin del electrón en relación al factor 1 frente al momento angular orbital. Su presencia obedece a que, como vimos, el factor giromagnético del electrón es justamente 2.

Vimos que el efecto spin-órbita es el resultado del acoplamiento entre el spin del electrón y el campo magnético generado por el campo eléctrico del núcleo. Este campo magnético es del orden de 10^4 gauss. Luego, si el campo externo B cumple $B \ll 10^4$ gauss, podemos tomar al nuevo término como una perturbación al Hamiltoniano que solo contiene acoplamiento $\hat{L} \cdot \hat{s}$. Se habla en este caso de Efecto Zeeman. En cambio, si el campo externo es tal que $B \gg 10^4$ gauss, es el término spin-órbita el que deberá ser tratado como perturbación luego de haber tenido en cuenta la que produce el campo externo sobre el átomo de hidrógeno. Se habla en este último caso de efecto Paschen-Bach.

Veremos en esta clase el efecto Zeeman y dejaremos para la práctica el efecto Paschen-Bach.

Entonces, dado el sistema que estudiamos antes y que diagonalizamos para calcular el efecto del término spin-órbita sobre los niveles del átomo de hidrógeno, tomaremos como nueva perturbación al término

$$\hat{V}_Z = \beta_0 B(\hat{L}_z + 2\hat{s}_z) = \beta_0 B(\hat{J}_z + \hat{s}_z) \quad (21.2)$$

Estudiaremos separadamente los casos $j = l + 1/2$ y $j = l - 1/2$. Enfrentamos el inconveniente de que las autofunciones que usamos en la clase anterior, $|nlsjm_j\rangle$, adecuadas para tratar el término de spin-órbita una vez escrito como en (21.1), no son autofunciones del operador \hat{s}_z que aparece en la nueva interacción sumado a \hat{J}_z . Si insistimos en usarlas, deberemos ser capaces de calcular

$$\hat{s}_z |nls, j = l + \frac{1}{2}, m_j\rangle \quad (21.3)$$

(En lo que sigue no escribiremos explícitamente en los kets los números cuánticos n, l y s .)

En la ecuación (20.54) escribimos la relación entre esta autofunción y las de la base vieja:

$$\begin{aligned} \langle \vec{r} | \hat{s}_z | l + \frac{1}{2}, m_j \rangle &= \hat{s}_z \frac{1}{\sqrt{2l+1}} \left(\sqrt{l+m_j + \frac{1}{2}} Y_{lm_j - \frac{1}{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \right. \\ &\quad \left. \sqrt{l-m_j + \frac{1}{2}} Y_{lm_j + \frac{1}{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right) \\ &= \frac{\hbar}{2} \frac{1}{\sqrt{2l+1}} \left(\sqrt{l+m_j + \frac{1}{2}} Y_{lm_j - \frac{1}{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} - \right. \\ &\quad \left. \sqrt{l-m_j + \frac{1}{2}} Y_{lm_j + \frac{1}{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right) \end{aligned} \quad (21.4)$$

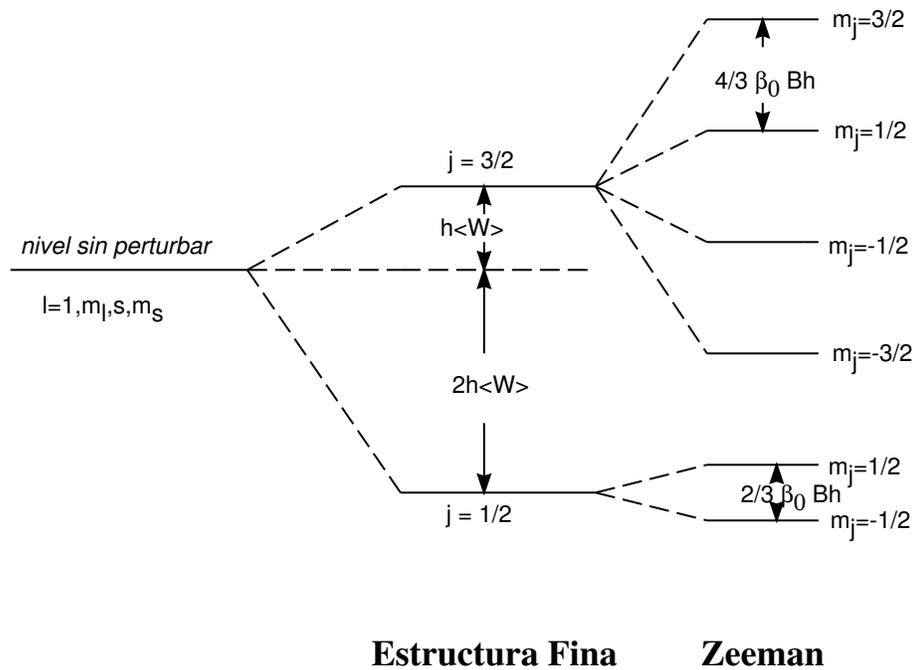
De manera que, usando ortogonalidad, podemos concluir que

$$\langle l + \frac{1}{2}, m'_j | \hat{s}_z | l + \frac{1}{2}, m_j \rangle = \delta_{m_j m'_j} \frac{\hbar m_j}{2l+1} \quad (21.5)$$

Vemos entonces que toda la perturbación es en realidad diagonal y tendremos

$$\langle l \pm \frac{1}{2}, m'_j | \hat{V}_Z | l \pm \frac{1}{2}, m_j \rangle = \delta_{m_j m'_j} \hbar m_j (1 \pm \frac{1}{2l+1}) \beta_0 B \quad (21.6)$$

(Hemos incluido el resultado para el caso $j = l - 1/2$ que se trata de manera idéntica). El esquema de niveles resultante será entonces (representamos el caso $l = 1$):



Estructura hiperfina

El acoplamiento spin-órbita que hemos discutido no produce ningún efecto en el nivel fundamental del átomo de hidrógeno pues el electrón tiene en ese estado momento angular orbital nulo. Pero hay otro efecto notable que hace que el momento magnético intrínseco del electrón interactúe con otro momento angular. En efecto, el protón que constituye el núcleo del hidrógeno tiene un momento magnético proporcional a su

spin que, como en el caso del electrón, vale $1/2$.

Es decir que para el electrón hay una energía de interacción de la forma

$$\hat{V}_H = \vec{m}_e \cdot \vec{m}_p \quad (21.7)$$

donde m_e es el momento magnético del electrón,

$$\vec{m}_e = -g \frac{\beta}{\hbar} \hat{s}_e \quad (21.8)$$

con $g \approx 2$ y $\beta = e\hbar/(2m_e c)$. En cuanto al momento magnético del protón, escribiremos de manera análoga

$$\vec{m}_p = -g_p \frac{\beta'}{\hbar} \hat{s}_p \quad (21.9)$$

En este caso el factor giromagnético del protón es (determinado experimentalmente) $g_p = 5.587$. En cuanto a β' ,

$$\beta' = \frac{e\hbar}{2m_p c} \quad (21.10)$$

Tenemos entonces

$$\hat{V}_H = A \hat{s}_e \cdot \hat{s}_p \quad (21.11)$$

donde

$$A = 2g_p \beta'_0 \beta_0 = 2g_p \frac{e^2}{4c^2 m_e m_p} \quad (21.12)$$

El momento magnético del protón resulta ser aproximadamente 10^{-3} veces menor que el del electrón por lo que el efecto que produce esta interacción será también 10^{-3} veces menor que la interacción spin-órbita del electrón. De ahí que la estructura de niveles resultante se llame *hiperfina*.

Es importante notar que \hat{s}_e y \hat{s}_p actúan sobre espacios diferentes por lo que

$$[\hat{s}_{ei}, \hat{s}_{pj}] = 0 \quad (21.13)$$

Sin tener en cuenta esta interacción, el nivel fundamental del átomo de hidrógeno tendría una degeneración 4, dada los 4 estados posibles con proyecciones $\pm 1/2$ de los spines del electrón y el protón. Las cuatro

funciones de onda asociadas al mismo autovalor del fundamental serían (representamos solo la parte de spin):

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_e \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_p \quad \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_e \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_p \quad \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_e \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_p \quad \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_e \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_p \quad (21.14)$$

A estos mismos estados los podemos anotar como kets $|s_{ez}s_{pz}\rangle$:

$$\left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle \quad \left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle \quad \left| -\frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle \quad \left| -\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle \quad (21.15)$$

Como en el caso de la interacción spin-órbita, convendrá en este caso también estudiar el cambio de base a la del spin total

$$\hat{\vec{s}} = \hat{\vec{s}}_e + \hat{\vec{s}}_p \quad (21.16)$$

de manera que al producto escalar entre los spines puede ser escrito como

$$\hat{\vec{s}}_e \cdot \hat{\vec{s}}_p = \frac{1}{2} (\hat{s}^2 - \hat{s}_e^2 - \hat{s}_p^2) \quad (21.17)$$

Se trata entonces de encontrar el cambio de base

$$|ss_z\rangle = \sum_{s_{ez}, s_{pz} = \pm \frac{1}{2}} \langle s_{ez}s_{pz} | ss_z \rangle |s_{ez}s_{pz}\rangle \quad (21.18)$$

o

$$|ss_z\rangle = c_1 \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle + c_2 \left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle + c_3 \left| -\frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle + c_4 \left| -\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle \quad (21.19)$$

Para determinar los coeficientes c_i se utilizan las ecuaciones

$$\begin{aligned} \hat{s}^2 |ss_z\rangle &= \hbar^2 s(s+1) |ss_z\rangle \\ \hat{s}_z |ss_z\rangle &= \hbar s_z |ss_z\rangle \end{aligned} \quad (21.20)$$

Conviene escribir

$$\hat{s}^2 = \hat{s}_e^2 + \hat{s}_p^2 + 2\hat{s}_{ez}\hat{s}_{pz} + \hat{s}_{e+}\hat{s}_{p-} + \hat{s}_{e-}\hat{s}_{p+} \quad (21.21)$$

donde como siempre

$$\hat{s}_{\pm} = \hat{s}_x \pm i\hat{s}_y \quad (21.22)$$

Tenemos entonces por ejemplo, al aplicar \hat{s}^2 ,

$$\begin{aligned} & s(s+1) \left(c_1 \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle + c_2 \left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle + c_3 \left| -\frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle + c_4 \left| -\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle \right) \\ = & \left(\frac{3}{4} + \frac{3}{4} + \frac{1}{2} \right) c_1 \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle + \left(\frac{3}{4} + \frac{3}{4} - \frac{1}{2} \right) c_2 \left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle + \\ & \left(\frac{3}{4} + \frac{3}{4} - \frac{1}{2} \right) c_3 \left| -\frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle + \left(\frac{3}{4} + \frac{3}{4} + \frac{1}{2} \right) c_4 \left| -\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle \end{aligned} \quad (21.23)$$

Podemos ahora igualar los coeficientes de cada uno de los cuatro vectores independientes. Se obtiene entonces por ejemplo

$$s(s+1)c_1 = 2c_1 \quad (21.24)$$

Esta ecuación implica

$$\begin{aligned} & c_1 = 0 \\ & \text{o} \\ & s^2 + s - 2 = 0 \end{aligned} \quad (21.25)$$

La ecuación de segundo grado en (21.25) tiene una raíz negativa que debe ser descartada por lo que queda

$$\begin{aligned} & c_1 = 0 \\ & \text{o} \\ & s = 1 \end{aligned} \quad (21.26)$$

Un resultado análogo se obtiene igualando los coeficientes de c_4 ,

$$\begin{aligned} & c_4 = 0 \\ & \text{o} \\ & s = 1 \end{aligned} \quad (21.27)$$

En cuanto a los de c_2 y c_3 se obtienen las ecuaciones

$$c_2 = c_3, \quad s = 1 \quad (21.28)$$

$$\begin{aligned} & \text{o} \\ & c_2 = -c_3, \quad s = 0 \end{aligned} \quad (21.29)$$

Tomemos la solución $s = 0$ de la ecuación anterior. Como c_1 y c_4 están indeterminados, los elijo nulos, $c_1 = c_4 = 0$. Tengo entonces

$$|0s_z\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle - |-\frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle) \quad (21.30)$$

pero aplicando \hat{s}_z a esta igualdad y utilizando $\hat{s}_z = \hat{s}_{ez} + \hat{s}_{pz}$ se tiene

$$\hat{s}_z|0s_z\rangle = 0 \quad (21.31)$$

de donde se concluye que $s_z = 0$ y que el estado es entonces:

$$|00\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle - |-\frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle) \quad (21.32)$$

En el caso en que $s = 1$ vemos de la ecuación (21.28) que podemos escribir

$$|1s_z\rangle = c_1|\frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle + c_2(|\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle + |-\frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle) + c_4|-\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle \quad (21.33)$$

y al hacer actuar \hat{s}_z tenemos

$$\hat{s}_z|1s_z\rangle = \hbar(c_1|\frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle - c_4|-\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle) \quad (21.34)$$

Entonces, para que $|1s_z\rangle$ sea autofunción de \hat{s}_z deben ser o bien $c_1 = 0$ o bien $c_4 = 0$. Si elegimos $c_4 = 0$ tendremos, según (21.27),

$$|1s_z\rangle = |\frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle \quad (21.35)$$

de donde se desprende que $s_z = 1$ y tenemos

$$|11\rangle = |\frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle \quad (21.36)$$

Si en cambio elegimos $c_1 = 0$ tendremos, según (21.26) y por un análisis similar,

$$|1-1\rangle = |-\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle \quad (21.37)$$

Finalmente la última opción es elegir $c_2 = c_3$ con $s = 1$ y esto nos lleva a

$$|10\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle + |-\frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle) \quad (21.38)$$

Podemos entonces resumir lo hallado en la tabla siguiente:

$$\begin{aligned} \text{singulete } \{ |00\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle - |-\frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle) \\ \text{triplete } \begin{cases} |1-1\rangle &= |-\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle \\ |10\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle + |-\frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle) \\ |11\rangle &= | \frac{1}{2} \frac{1}{2} \rangle \end{cases} \end{aligned} \quad (21.39)$$

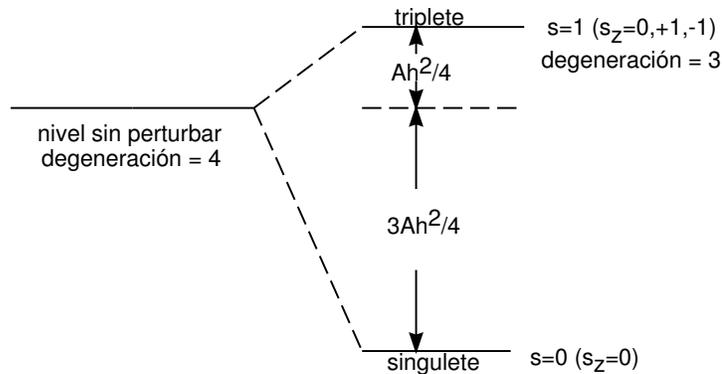
Ahora estamos en condiciones de calcular los elementos de matriz de la perturbación \hat{V}_H causada por la interacción entre los spines del protón y del electrón:

$$\langle V_H \rangle = \langle s' s'_z | \frac{A}{2} (\hat{s}^2 - \hat{s}_e^2 - \hat{s}_p^2) | s s_z \rangle = \frac{A\hbar^2}{2} \left(s(s+1) - \frac{3}{2} \right) \quad (21.40)$$

De esta manera, tenemos

$$\begin{aligned} \langle V_H \rangle &= \frac{A\hbar^2}{4} \quad s = 1 \\ \langle V_H \rangle &= -\frac{3A\hbar^2}{4} \quad s = 0 \end{aligned} \quad (21.41)$$

El esquema de niveles es entonces el siguiente:



Una transición del triplete al singlete va acompañada de la emisión de un fotón de energía E_f ,

$$E_f = \hbar\nu = \frac{A\hbar^2}{4} - \left(-\frac{3A\hbar^2}{4}\right) \quad (21.42)$$

o

$$\nu = \frac{\omega}{2\pi} = A\hbar \quad (21.43)$$

Utilizando el valor de A que se calcula de (21.12), se tiene

$$\nu = 1420 \times 10^6 \text{ ciclos/seg} \quad (21.44)$$

Esta frecuencia corresponde a una longitud de onda de $\lambda \approx 21\text{cm}$. Esta es la famosa línea de 21 cm del hidrógeno usada en radioastronomía para detectar hidrógeno en sistemas extragalácticos.

Quedan muchas otras correcciones a hacer para describir la estructura de niveles del átomo de hidrógeno. Hemos aproximado la masa reducida del sistema de dos cuerpos por la masa del electrón, como si el núcleo fuera infinitamente masivo. Si se tiene en cuenta la masa del núcleo, se encuentra una corrección que si bien es pequeña, es detectable comparando el espectro del hidrógeno y del deuterio. Son necesarias también correcciones relativistas que solo se pueden hacer en el marco de la teoría de Dirac y no en el de la de Schrödinger. Finalmente, existe el llamado efecto Lamb, producido por la interacción del electrón con las fluctuaciones cuánticas del campo electromagnético. Este efecto solo puede ser descrito en el marco de la electrodinámica cuántica y permite ver cómo la degeneración predicha por la teoría de Dirac para los estados $2S_{1/2}$ y $2P_{1/2}$ se rompe tal como lo mostraban desde 1947 las medidas de Lamb y Rutherford. El resultado experimental daba una frecuencia asociada con la diferencia de energías de los niveles de aproximadamente 1000MHz . Los cálculos de la electrodinámica cuántica llevan el valor a

$$1057.864 \pm 0.014\text{MHz}$$

Las medidas experimentales recientes dan un valor de

$$1057.862 \pm 0.020\text{MHz}$$

mostrando un perfecto acuerdo.

Acoplamiento de momentos angulares

Al estudiar la estructura hiperfina aprendimos a *acoplar* dos spines. Es decir, a saber cómo hacer el cambio de base para pasar de la base de los spines individuales del protón y el electrón a aquella en que están sumados. Planteando ecuaciones de autovalores y autofunciones calculamos los coeficientes del desarrollo que relaciona una base con otra. Esto puede hacerse en general para dos momentos angulares cualquiera. A los coeficientes del desarrollo que liga a las bases se los llama coeficientes de Clebsh-Gordan.

Supongamos tener dos momentos angulares \vec{J}_1 y \vec{J}_2 . Cada uno obedece el álgebra de momento angular que conocemos:

$$[\hat{J}_{1i}, \hat{J}_{1j}] = \hbar i \varepsilon_{ijk} \hat{J}_{1k} \quad (21.45)$$

$$[\hat{J}_{2i}, \hat{J}_{2j}] = \hbar i \varepsilon_{ijk} \hat{J}_{2k} \quad (21.46)$$

En cuanto a la suma, que anotamos, para simplificar la notación,

$$\hat{\vec{J}} = \hat{\vec{J}}_1 + \hat{\vec{J}}_2 \quad (21.47)$$

recordemos que en realidad tiene la expresión

$$\hat{\vec{J}} = \hat{\vec{J}}_1 \otimes \hat{I}_2 + \hat{I}_1 \otimes \hat{\vec{J}}_2 \quad (21.48)$$

Los coeficientes de Clebsh-Gordan relacionan la “vieja base”

$$|j_1 m_1\rangle \otimes |j_2 m_2\rangle = |j_1 j_2 m_1 m_2\rangle \quad (21.49)$$

con la “nueva” base

$$|j_1 j_2 j m\rangle \quad (21.50)$$

Además de los coeficientes de Clebsh-Gordan, se trata de hallar los valores posibles del momento angular total y de su proyección, conocidos los correspondientes a $\hat{\vec{J}}_1$ y $\hat{\vec{J}}_2$.

El cambio de base está dado por la fórmula:

$$|j_1 j_2 j m\rangle = \sum_{m_1, m_2} \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 j m \rangle |j_1 j_2 m_1 m_2\rangle \quad (21.51)$$

Como j_1 y j_2 están presentes en los kets de ambos lados de la igualdad, los obviaremos y escribiremos de manera compacta

$$|jm\rangle = \sum_{m_1, m_2} \langle m_1 m_2 | jm \rangle |m_1 m_2\rangle \quad (21.52)$$

Se trata entonces de calcular los coeficientes de Clebsh-Gordan

$$\langle m_1 m_2 | jm \rangle \quad (21.53)$$

Si aplicamos a la ec.(21.51) el operador $\hat{J}_z = \hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z}$ tendremos

$$\begin{aligned} \hat{J}_z |jm\rangle &= m |jm\rangle = (\hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z}) |jm\rangle \\ &= \sum_{m_1, m_2} (m_1 + m_2) \langle m_1 m_2 | jm \rangle |m_1 m_2\rangle \end{aligned} \quad (21.54)$$

Pero reescribiendo el lado izquierdo nuevamente en términos de la vieja base se llega a la relación entre números cuánticos “magnéticos”:

$$m = m_1 + m_2 \quad (21.55)$$

Consideremos ahora los operadores \hat{J}_+ y \hat{J}_- definidos como

$$\begin{aligned} \hat{J}_+ &= \hat{J}_{1+} + \hat{J}_{2+} \\ \hat{J}_- &= \hat{J}_{1-} + \hat{J}_{2-} \end{aligned} \quad (21.56)$$

Aplicando \hat{J}_\pm al desarrollo (21.51) se obtienen relaciones de recursión que permiten calcular los coeficientes del cambio de base:

$$\begin{aligned} \sqrt{(j \pm m)(j \mp m + 1)} \langle m_1 m_2 | j, m \mp 1 \rangle = \\ \sqrt{(j_1 \mp m_1)(j_1 \pm m_1 + 1)} \langle m_1 \pm 1, m_2 | jm \rangle + \\ \sqrt{(j_2 \mp m_2)(j_2 \pm m_2 + 1)} \langle m_1, m_2 \pm 1 | jm \rangle \end{aligned} \quad (21.57)$$

para comprender cómo se utilizan estas fórmulas consideremos el caso en que m_1 toma su valor máximo posible, $m_1 = j_1$ y lo mismo para m , $m = j$. Luego m_2 tiene un único valor posible, $m_2 = m - m_1 = j - j_1$. Se obtiene en este caso usando los signos de la línea superior

$$\begin{aligned} \sqrt{2j} \langle j_1, j - j_1 - 1 | j, j - 1 \rangle = \\ \sqrt{(j_2 - j + j_1 + 1)(j_2 + j - j_1)} \langle j_1, j - j_1 | jj \rangle \end{aligned} \quad (21.58)$$

Ahora usemos la línea de signos inferior pero para $m_1 = j_1$, $m_2 = j - j_1$ y consecuentemente $m = j - 1$. Tendremos

$$\begin{aligned} \sqrt{2j} \langle j_1, j - j_1 | j, j \rangle &= \sqrt{2j_1} \langle j_1 - 1, j - j_1 | j, j - 1 \rangle + \\ &\sqrt{(j_2 + j - j_1 + 1)(j_2 - j + j_1 + 1)} \langle j_1, j - j_1 - 1 | j, j - 1 \rangle \end{aligned} \quad (21.59)$$

A partir de (21.58) podemos calcular $\langle j_1, j - j_1 - 1 | j, j - 1 \rangle$ a partir de $\langle j_1, j - j_1 | j, j \rangle$. Luego, puede calcularse a partir de (21.59) $\langle j_1 - 1, j - j_1 | j, j - 1 \rangle$. Siguiendo la recurrencia se calculan todos los coeficientes de Clebsh-Gordan en términos de un único coeficiente:

$$\langle j_1, j - j_1 | j, j \rangle \quad (21.60)$$

El valor absoluto de este coeficiente se calcula por normalización. Sabemos que el coeficiente será no nulo en el rango de valores posibles de m_2 ,

$$-j_2 \leq m_2 = j - j_1 \leq j_2 \quad (21.61)$$

pero también podíamos haber expresado a todos los coeficientes en término de otro,

$$\langle j - j_2, j_2 | j, j \rangle \quad (21.62)$$

Y en este caso la condición para que fuera no nulo sería

$$j_2 - j_1 \leq j \leq j_1 + j_2 \quad (21.63)$$

De estos dos rangos deducimos la llamada *condición triangular*

$$|j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2 \quad (21.64)$$

O sea que los números j, j_1, j_2 deben ser tales que puedan constituir los 3 lados de un triángulo. Tenemos entonces para j

$$j - j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, |j_1 - j_2| \quad (21.65)$$

Vemos que o bien los 3 números j, j_1, j_2 son enteros o bien dos de ellos son semienteros y el tercero entero. Notemos finalmente que puede verse que los coeficientes de Clebsh-Gordan pueden pensarse como los elementos de una matriz unitaria que, con una elección adecuada de fase del calculado por normalización, resulta ser real.

Bibliography

- [1] P.A.M. Dirac, The principles of Quantum Mechanics, Oxford, 1930.
- [2] P.A.M. Dirac, Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion, **3** (1933) 64.
- [3] R.P. Feynman, Rev. Mod. Phys. **20** (1948) 367