

Estas notas solo sirven para tener una idea de los temas dados en las clases. No han sido editadas. Se recomienda recurrir a los textos en que estan basadas para mayores detalles. Ellos son:

R.B.Leighton, Principles of Modern Physics, McGraw-Hill Co. 1959

R. Feynmann, Lectures on Physics, Vol. 3

S. Gasiorowicz, Quantum physics John Wyley & Sons, 1974

Pueden también usar cualesquiera de los muchos textos sobre física moderna y mecánica cuántica que existen.

1 Los límites de la física clásica

Un conjunto de experiencias a fines del siglo XIX y comienzos del XX plantearon que había problemas serios con la física clásica. Vamos a mirar cuales fueron esas experiencias y cómo es que se empezó a entender que es lo que estaba pasando.

1.1 El electrón y efecto Zeeman

Desde la época de Faraday (electrólisis) existía la idea que había una carga elemental (tanto positiva como negativa). A fines del siglo XIX se descubrieron los llamados rayos catódicos (se ponían dos placas metálicas con una diferencia de potencial, algunos kV, en un gas que se ionizaba) y J.J.Thompson consiguió medir el cociente de e/m para estos rayos midiendo su desviación en un campo magnético uniforme. Por otro lado se había medido previamente el cociente de e/m para iones de hidrogeno (que eran los que daban el valor mas grande previo) y se vió que la masa relacionada con las partículas que tenían que ver con los rayos catódicos era 1836 veces mas pequeña que la del hidrogeno y su carga era de signo contrario. J.J.Thomson los llamo electrones (1889) y midio que la carga era negativa. La carga fue medida en forma mas precisa por Millikan y tiene un valor de $1.60206 \cdot 10^{-19}$ Coul. (el valor absoluto es el mismo que el de H^+). Zeeman y Lorentz encontraron que el electrón permitía entender resultados que Zeeman habia obtenido(1894) y que estaba relacionados con la emisión de la radiación por los átomos (via el llamado efecto Zeeman). Supusieron que las rayas espectrales, que eran conocidas con precisión eran radiación de tipo dipolar (i.e. electrones oscilando dentro del átomo) y dedujeron cómo esta radiación cambiaría en presencia de un campo magnético. Cada linea espectral con frecuencia ω_0 debería separarse en tres con frecuencias

$$\omega_1 = \omega_0 + \frac{eB}{2m} \quad ; \quad \omega_2 = \omega_0 \quad ; \quad \omega_3 = \omega_0 - \frac{eB}{2m}$$

donde B es el campo magnético y e/m esta relacionado con la partícula que se supone causa la radiación. Esto es lo que había visto Zeeman en la linea D del sodio en 1896. Ellos también hicieron predicciones sobre cómo debía depender la intensidad y la polarización de las líneas cómo función de la distribución angular.

El estudio de las polarizaciones permitía determinar el signo de e/m . Los datos de la línea D del sodio confirmaron que eran los electrones los responsables de las líneas. Apareció sin embargo el problema que cuando se aplicó esta idea a otras sustancias a veces daban splittings de las líneas que no eran entendibles con esta imagen. A este fenómeno, que quedó inexplicado hasta el advenimiento de la mecánica cuántica se lo llamó efecto Zeeman anómalo.

1.2 Cuerpo Negro

Cuando un cuerpo es calentado emite radiación. En equilibrio emite sobre todo el espectro de frecuencias ν (o de la longitud de onda λ) con una distribución que depende de la frecuencia y la temperatura (y del material). Uno puede definir una cantidad $E(\lambda, T)$, el poder emisor, como la energía emitida en la longitud de onda λ a la temperatura T por unidad de área y de tiempo. Kirchoff encontró (1859) que por razones termodinámicas en equilibrio, el cociente entre el poder emisor y la absorción A (definida como la fracción de la radiación para un dado λ incidente que el cuerpo absorbe) es la misma para todos los cuerpos. (el argumento era que si coloco dos planos paralelos que emiten y absorben en equilibrio deben emitir lo que absorben y por lo tanto E/A debe ser el mismo para los dos planos). El definió el cuerpo negro como el que tiene $A = 1$ para todas las frecuencias y en ese caso uno ve que la función $E(\lambda, T)$ es una función universal.

El primer problema práctico es cómo hacer realmente un cuerpo negro. Una solución viable es usar una cavidad con un pequeño agujero, de tal forma que lo que entra se queda adentro y lo que emite es realmente un cuerpo negro. Dentro de la cavidad lo que tenemos es radiación en equilibrio a la temperatura T que tiene una cierta densidad de energía $u(\lambda, T)$. Esta densidad de energía debe ser isotrópica y homogénea (la misma en todos los puntos de la cavidad) para cada longitud de onda. La radiación que incide en la abertura con superficie dA desde un volumen dV de la cavidad será $udV \frac{d\Omega}{4\pi}$ donde $d\Omega$ es el ángulo sólido con que se ve dA desde donde se halle el volumen dV , i.e. $d\Omega = \frac{dA \cos \theta}{4\pi r^2}$. La radiación que incide viene de una semiesfera y por lo tanto la energía que sale del agujero será

$$\int_{\text{semiesfera}} udV \frac{d\Omega}{4\pi} = dA \int u \frac{\cos \theta}{4\pi r^2} r^2 \sin \theta d\theta dr d\phi = u \frac{dA}{2} \int \cos \theta d(\cos \theta) dr = \frac{cu}{4} dA$$

dado que el radio de la esfera para que la radiación llegue en un segundo será c . Luego la radiación emitida por segundo y por unidad de área será $\frac{cu}{4}$ y por lo tanto

$$u(\lambda, T) = \frac{4E(\lambda, T)}{c}$$

La dependencia con la temperatura puede ser derivada clásicamente. Consideremos ondas planas con campos \mathbf{E} y \mathbf{B} . La densidad de energía será

$$\langle \frac{1}{2}(E^2 + B^2) \rangle = \langle E^2 \rangle$$

y la presión de radiación, que es igual al flujo de momento será

$$\langle \mathbf{E} \wedge \mathbf{B} \rangle = \langle \mathbf{E}^2 \rangle$$

Por lo tanto para una onda plana la densidad de energía es igual a la presión de radiación. El campo de radiación dentro de la caja se puede considerar cómo una superposición incoherente de ondas planas propagándose en todas las direcciones. La intensidad relativa de las ondas depende sólo de la temperatura (dada por las paredes de la cavidad). La presión de radiación sobre una dada pared será sólo un tercio de la densidad de energía de la caja porque sólo un tercio de ellas contribuyen a la presión sobre una dada cara. Esto hace que la ecuación de estado del "gas de radiación" sea

$$P = \frac{1}{3} \frac{U}{V} = \frac{u}{3}$$

lo cual nos da la información que P es sólo función de T . Ahora podemos hacer un poco de termodinámica. Es

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T &= T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 3P = u \Rightarrow \\ u &= \frac{T}{3} \frac{du}{dT} - \frac{u}{3} \quad \text{o sea} \quad \frac{du}{u} = 4 \frac{dT}{T} \quad \text{y por lo tanto} \quad u = CT^4 \end{aligned}$$

Estudiando una transformación adiabática Wien encontró (pueden mirar por ejemplo una deducción de esto en Bruhat, Cours de Thermodynamique, Masson 1947, pags. 326-332)

$$u(\lambda, T) = \lambda^{-5} f(\lambda T)$$

Si queremos usar la frecuencia en lugar de la longitud de onda será (consideramos que $u(\nu, T)d\nu = u(\lambda, T)d\lambda$)

$$u(\nu, T) = u(\lambda, T) \frac{d\lambda}{d\nu} = \frac{c}{\nu^2} u(\lambda, T) \quad \text{y} \quad u(\nu, T) = \nu^3 g\left(\frac{\nu}{T}\right)$$

Esta ley tiene dos implicancias centrales

a) Conocida la función $u(\nu, T)$ a una temperatura la conocemos para todas las temperaturas!!

b) Si la función $g(x)$ tiene un máximo para algun valor $x > 0$ y la longitud de onda del máximo es $\lambda_{\max} = b/T$, la constante b es una constante universal!!!

Hubo una gran cantidad de mediciones experimentales para tratar de medir esta función $g(x)$. Se puede mirar un gráfico en cualquier libro. Wien observó que $g(x) = C \exp(-\beta x)$ (es decir $u_W(\nu, T) = C\nu^3 \exp[-\beta\nu/T]$) fitteaba muy bien la parte de altas frecuencias (o pequeñas longitudes de ondas). Por otro lado Lord Rayleigh usando el principio de equipartición estableció que debía ser

$$u_R(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT$$

donde k es la constante de Boltzman. (cada modo tiene una energía media kT y el número de modos es $4\pi\nu^2/c^3$, el dos extra viene de que las ondas electromagnéticas son transversales). Esta ley fitteaba razonablemente los resultados experimentales a bajas frecuencias (o grandes longitudes de ondas). Tiene el problema que la densidad de energía total (integrando sobre todas las frecuencias) da infinito.

En 1900 Planck encontró una fórmula que reproducía extremadamente bien los datos experimentales usando una interpolación entre estas dos aproximantes y propuso

$$u_P(\nu, T) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{\exp\left[\frac{h\nu}{kT}\right] - 1}$$

con un parametro ajustable h que resultó tener que valer $h = 6.63 \cdot 10^{-23} \text{erg}\cdot\text{seg}$.

Claramente si $h\nu \ll kT$

$$u_P(\nu, T) \approx \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{\frac{h\nu}{kT}} = u_R(\nu, T)$$

Si $h\nu \gg kT$

$$u_P(\nu, T) = \frac{8\pi h}{c^3} \nu^3 \exp\left[-\frac{h\nu}{kT}\right] \approx u_W(\nu, T) \text{ con } C = \frac{8\pi h}{c^3} \text{ y } \beta = \frac{h}{k}$$

Si separamos el número de modos podemos ver que la densidad de energía se puede escribir cómo

$$u_P(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{\exp\left[\frac{h\nu}{kT}\right] - 1} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT \frac{\frac{h\nu}{kT}}{\exp\left[\frac{h\nu}{kT}\right] - 1}$$

y por lo tanto la ley de equipartición clásica es alterada toda vez que las frecuencias no son pequeñas comparadas con kT/h . La energía total de la cavidad no es más infinita. Es ahora

$$U(T) = \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^\infty d\nu \frac{\nu^3}{\exp\left[\frac{h\nu}{kT}\right] - 1} = \frac{8\pi h}{c^3} \left(\frac{kT}{h}\right)^4 \int_0^\infty dx \frac{x^3}{\exp(x) - 1}$$

la integral es una de las funciones que aparece en ME y da un resultado conocido ($\pi^4/15$). Tenemos entonces que

$$U(T) = \frac{8\pi^5 k^4}{15c^3 h^3} T^4 = \frac{\pi^2 k^4}{15c^3 \hbar^3} T^4$$

El éxito de esta fórmula hizo que Planck tratase de encontrar alguna derivación termodinámica o de ME. Encontró que uno podía derivarla si hacia dos suposiciones:

a) que la energía asociado con cada modo electromagnético no varía continuamente (con un promedio dado por equipartición) sino que varía cómo múltiplos de un cuánta de energía \mathcal{E} (asociado con cada modo)

b) que la probabilidad de un estado está asociada con la propuesta de Boltzman, i.e. que

$$P(E) = \frac{\exp(-E/kT)}{\sum_E \exp(-E/kT)} \Rightarrow \langle E \rangle = \sum_E P(E)E$$

Esto nos da que la energía media para cada modo será

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_{n=0} n\mathcal{E} \exp(-n\mathcal{E}/kT)}{\sum_{n=0} \exp(-n\mathcal{E}/kT)}$$

Es $\sum_{n=0} \exp(-n\mathcal{E}/kT)$ una serie geométrica y por lo tanto la suma vale $\frac{1}{1-\exp(-\mathcal{E}/kT)} = \frac{1}{1-\exp(-x)}$ y el numerador es menos la derivada de la serie geométrica respecto a x por \mathcal{E} . Queda entonces que

$$\langle E \rangle = \mathcal{E} \frac{\exp(-x)}{1 - \exp(-x)} = \mathcal{E} \frac{1}{\exp(x) - 1}$$

que es lo mismo que había obtenido Planck si uno hace el reconocimiento $\mathcal{E} = h\nu$ h es un número extremadamente pequeño. Para luz en el rango óptico, por ejemplo $\lambda = 600nm$ será

$$h\nu = \frac{ch}{\lambda} = \frac{3 * 10^{10} * 6.63 * 10^{-27}}{6 * 10^{-5}} \approx 3.3 * 10^{-12} erg$$

de tal forma que por ejemplo si tenemos una lámpara que emite 100 watts en esta longitud de onda será el número de cuántos de luz

$$N = \frac{100 * 10^7}{3.3 * 10^{-12}} \approx 3 * 10^{20} \text{ cuántos/seg.}$$

1.3 Efecto fotoeléctrico

Este efecto está asociado con la emisión de electrones por los metales cuando son iluminados. La primera observación fue hecha por Hertz (1887) y era algo difícil de entender clásicamente. Los hechos que a comienzos del siglo XX estaban más o menos claros que pasaban cuando se ilumina un metal pueden ser resumidos en lo siguiente:

- a) Cuando se ilumina un metal emite electrones y no iones (a partir de mediciones de e/m . Lennard, J.J.Thomson 1889)
- b) Que emita o no electrones depende la longitud de onda de la luz que se usa. El umbral varía en general de metal a metal, únicamente luz con frecuencia mayor que un umbral consigue que se emitan electrones. (Elster y Geitel, 1889)
- c) La magnitud de la corriente (cuando existe) es proporcional a la intensidad de la luz. (Lennard, 1902)

d) La energía cinética de los fotoelectrones es independiente de la intensidad de la luz (Lennard, 1902) y varía linealmente con la frecuencia de la luz utilizada. (Millikan, 1915)

e) El delay entre que se ilumina la superficie y se comienza a emitir es muy pequeño ($\approx 10^{-9}$ seg) y no depende de la intensidad de la luz.

Aún cuando uno pueda entender clásicamente que la incidencia de luz puede generar fotoelectrones (la onda que incide es absorbida por un electrón) el problema es que la energía de las ondas electromagnéticas está relacionada con la intensidad y no con la frecuencia. Todos los comportamientos extraños con la frecuencia de los fotoelectrones no son explicables. Por otro lado el tiempo que tarda un electrón para juntar la energía (recibida de la onda) debería por un lado depender de la intensidad y por otro no hay forma clásica de que sea tan pequeño

Einstein supuso que la radiación consiste de una colección de cuantos de energía $h\nu$. La absorción de un cuanto por un electrón hace que éste pueda ser emitido. La energía con la que sale el electrón será

$$E = h\nu - W_0$$

donde W_0 es la función trabajo del electrón en el metal (i.e. la energía con la que está ligado). Los resultados finales que demostraron la validez de esta relación lineal fueron hechos por Millikan (alrededor de 1915) y obtuvo que W_0 es del orden de algunos electrón volts (un electrón volt es la energía que adquiere un electrón cuando se le aplica un diferencia de potencial de 1 Volt y es $\approx 1.6 \cdot 10^{-12}$ erg). Esto nos permite escribir $h \approx \frac{6.63 \cdot 10^{-27}}{1.6 \cdot 10^{-12}} \text{ eV seg} \approx 4.14 \cdot 10^{-15} \text{ eV seg}$. Un número que aparece muchas veces y que hay que recordar de memoria es

$$\hbar c = \frac{hc}{2\pi} = \frac{4.14 \cdot 10^{-15} \cdot 3 \cdot 10^{18}}{6.28} \text{ eV \AA} = 1973.23 \text{ eV \AA}$$

1.4 Scattering de Rutherford

Uno puede mediante scattering estudiar la estructura de la densidad de carga dentro del átomo. A Rutherford se le ocurrió usar las partículas más energéticas de las que disponía (las llamadas partículas α que ya se sabía era He^{++}) de unos 4.5 MeV que eran producidas en el decaimiento natural de elementos pesados y las hizo incidir sobre una lamina de Au (uno de los materiales de los cuales es más simple hacer laminas finas con espesor bien determinado). Uno puede (vean por ejemplo si quieren la deducción en Goldstein) calcular la llamada sección eficaz, es decir el número de partículas que se dispersan en un ángulo θ (respecto del haz incidente) si inicialmente son un haz colimado. Se encuentra que, suponiendo que el centro dispersor es puntual, es

$$\frac{dN}{d\Omega} = \frac{N_0 n t Z_1^2 Z_2^2 e^4}{4m_1^2 v_0^4 \sin^4 \frac{\theta}{2}}$$

donde $\frac{dN}{d\Omega}$ es el número de partículas α dispersadas por unidad de ángulo sólido en la dirección θ respecto a la dirección de incidencia, N_0 es el número de partículas que inciden, n es el número de centros dispersores por unidad de volumen de la hoja dispersora, t es el espesor de la hoja, $Z_1 = 2$ es la carga de la partícula α , Z_2 es el número atómico del material que forma la lamina (79 para el Au), e es la carga del electrón, m_1 es la masa de la partícula incidente, v_0 su velocidad y θ el ángulo de deflexión.

Esta ley tiene algunas características que son notables y fueron verificadas por Geiger y Madsen (1913). El resultado más notable es que el centro dispersor debería ser puntual para partículas que inciden con 4.5 MeV. Recuerdan que si uno tiene una distribución de cargas con simetría esférica fuera de donde se encuentran las cargas (llamare R_s al radio fuera del cual ya no hay cargas positivas) el potencial es el de una carga puntual colocada en el origen. El potencial coulombiano entre una partícula α y un núcleo de Au se puede escribir cómo

$$V = \frac{2 * Z_2 * e^2}{R_s} = \frac{241}{R_s} \text{MeV} \cdot \text{fm} > 4.5 \text{MeV} \Rightarrow R_s < 53 \text{fm}$$

(Ahora sabemos que para el Au es R_s del orden de 6.5 fm)

1.5 Atomo de Bohr

Desde fines del siglo XIX se conocía que cada sustancia tiene un espectro característico, es decir que emite luz no en forma continua sino sólo en ciertas frecuencias. De esta forma, por ejemplo, se descubrió que en el sol había una sustancia que no había sido encontrada en la tierra, el He, a partir de sus rayas espectrales. Se realizaron estudios bastante extensivos de estas líneas y para las sustancias más simples (H y He) las líneas tenían una estructura muy simple. La frecuencia de la luz emitida en el caso de H se pudo describir como una generalización de la fórmula de Balmer (1885) (corresponde a $n_1 = 2$, la serie de líneas para $n_1 = 1$ caen en el ultravioleta y fueron medidas después por Lyman y las $n_1 = 3$ caen en el infrarrojo y fueron medidas por Paschen) cómo

$$\frac{\nu}{c} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \text{ con } R_H = 10.9677576 \mu^{-1}$$

Para el He el valor de la constante R_{He} era ligeramente distinta que la obtenida para el hidrogeno ($10.9722267 \mu^{-1}$). (este valor de la constante de Rydberg para el He supone la aparición de un factor Z^2 en la expresión del equivalente de la serie de Balmer para el He)

Existía el problema de tener un modelo para los átomos. Los datos que había a fines del XIX, comienzos del XX se pueden resumir en lo siguiente:

- a) Los electrones son constituyentes de todos los átomos y son los responsables del espectro de radiación emitida, característica de cada átomo.
- b) Dado que la materia es eléctricamente neutra debe haber la misma cantidad de carga positiva en algún otro lado.

c) La mayoría de la masa está asociada con las cargas positivas (la masa del electrón es $\approx 1/2000$ la masa del H).

d) No existen armónicas de las líneas espectrales medidas, lo cual implicaría que el movimiento debe ser muy precisamente armónico.

e) Dado que los átomos son estables si vale la electrodinámica clásica los mismos deben ser estáticos.

Una de las primeras sugerencias fue un modelo tipo planetario pero tenía el problema que los electrones debían dar vueltas alrededor del centro y por la aceleración que tenían debían emitir radiación electromagnética en forma continua. Cálculos usando los datos relacionados con el electrón (carga y masa e idea del orden de magnitud de los sistemas atómicos) llevó a la conclusión que el sistema no era estable y que el electrón debía caer al centro en tiempos del orden de 10^{-10} seg. Por otro lado la experiencia que había en cómo obtener sistemas que vibrasen sólo en algunas frecuencias (basicamente cosas como cuerdas, aunque bi o tri dimensionales) hicieron que se pensase en el modelo de Thomson. En él los átomos son una especie de budín con la carga positiva repartida (se sabía que la masa de los electrones era despreciable frente a las masas atómicas) con algunas "pasas" (los electrones) que vibraban. Se suponía que el número de electrones era del mismo orden de magnitud que el número atómico del elemento considerado. El scattering de partículas α por Au llevado adelante por Rutherford y coworkers (Geiger y Madsen) alrededor de 1910 tiró abajo esta imagen. La única explicación fue que tenía que haber una carga positiva concentrada en algo así como un diez milésimo de Å y que los electrones debían dar vuelta alrededor. Había problemas con la electrodinámica clásica.

Niels Bohr en 1913 propuso un conjunto de postulados que rompían con la física clásica pero permitían explicar lo que se observaba. Estos postulados fueron los siguientes

a) Hay sólo algunas órbitas circulares en que pueden haber electrones. Son aquellas en las que el momento angular es un múltiplo entero de \hbar i.e.

$$mvr = n\hbar$$

b) Los electrones pueden hacer transiciones discontinuas de una órbita permitida a otra y el cambio de energía está asociado con la frecuencia de la luz emitida por

$$E - E' = h\nu$$

Los electrones también pueden absorber energía pasando de una órbita a otra de mayor energía.

Esto nos permite calcular qué es lo que pasa en átomos de un sólo electrón. La carga nuclear será Ze y la del electrón $-e$, por lo tanto si está haciendo una órbita circular Coulomb debe ser balanceado por la centrífuga. Puedo considerar que la masa del núcleo es infinita (sino debo reemplazar m por la masa reducida, i.e. $\mu = \frac{mM}{m+M} = m \frac{1}{1+m/M}$ donde m es la masa del electrón y M la masa del núcleo)

$$\frac{Ze^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r} \text{ y si considero } mvr = n\hbar \Rightarrow v = \frac{e^2 Z}{\hbar n} \text{ y } r = \frac{n^2 \hbar^2}{Ze^2 m}$$

y por lo tanto la energía asociada con la órbita es

$$E = \frac{mv^2}{2} - \frac{Ze^2}{r} = \frac{mZ^2e^4}{2n^2\hbar^2} - \frac{mZ^2e^4}{n^2\hbar^2} = -\frac{mZ^2e^4}{2n^2\hbar^2}$$

Introduzco la frecuencia angular $\omega = 2\pi\nu$ y por lo tanto el cuanto de radiación lleva una energía

$$E = \hbar\omega = E_2 - E_1 = \frac{mZ^2e^4}{2\hbar} \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right]$$

Tenemos que jugar un poco ahora con los resultados que hemos obtenido para tener idea de ordenes de magnitud. Primero notemos que e^2 , de la forma que lo hemos usado, tiene dimensiones de energía*distancia, que son las mismas unidades de $\hbar c$. Por otro lado mc^2 sabemos que tiene unidades de energía. Nos conviene poner todos esos números en las mismas unidades de energía y distancia para poder compararlos. El valor de e^2 debe ser medido experimentalmente y se observa que $e^2 = 14.39898 \text{ eV } \text{Å}$ y por lo tanto

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137.0388}$$

es una constante adimensional. Volvamos a escribir ahora los valores obtenidos para los radios de las órbitas. Es útil recordar que la masa del electrón es $mc^2 = 5.11 * 10^5 \text{ eV}$

$$r_n = \frac{n^2\hbar^2c^2}{Ze^2mc^2} = \frac{n^2}{Z} \frac{\hbar c}{\alpha mc^2} = 0.529172 \frac{n^2}{Z} \text{Å}$$

La constante que aparece se lo llama el radio de Bohr y corresponde al radio medio de la órbita más ligada del H.

Calculemos ahora la energía. Esta está dada por

$$E = -\frac{mc^2Z^2e^4}{2n^2\hbar^2c^2} = -\frac{1}{2}mc^2[Z\alpha]^2 = -13.61Z^2\text{eV}$$

Por otro lado podemos calcular la constante de Rydberg. Obtenemos que

$$\frac{\nu}{c} = \frac{mc^2Z^2e^4}{4\pi n^2\hbar^3c^3} \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right] \Rightarrow R_H = \frac{mc^2Z^2e^4}{4\pi n^2\hbar^3c^3} \text{ y}$$

$$R_{He} = R_H * \frac{(1 + \frac{m_e}{M_H})}{(1 + \frac{m_e}{M_{He}})} \approx 1.00047 * R_H$$

En los tiempos de Bohr las constantes (e, \hbar, m) no eran conocidas con gran precisión ($1/10^3$ como máximo para algunas de ellas) pero el cociente entre las constantes de Rydberg para el H y el He se conocía con al menos seis cifras que coincidían con la predicción.

Hasta el año 20 se trató de mejorar el modelo de Bohr con cierto éxito. El avance más grande fue pasar de la condición de órbitas circulares a las llamadas

condiciones de Bohr-Sommerfeld que consistían en requerir que para movimientos cíclicos valiese

$$\oint p_i dq_i = nh$$

lo cual en el caso del átomo de hidrogeno (o con un electrón) permitía órbitas elípticas para las cuales

$$\oint P_\varphi d\varphi = n_\varphi h \quad ; \quad \oint P_\theta d\theta = n_\theta h \quad \text{y} \quad \oint P_r dr = n_r h$$

$n_\varphi = m$ es llamado el número cuántico magnético, $n_\varphi + n_\theta = k$ el número cuántico azimutal y $n_\varphi + n_\theta + n_r = n$ el número cuántico total. Se encontró que las energías de las órbitas eran las mismas que la de Bohr (i.e. sólo función de n). Sin embargo, la física era bastante distinta. El momento angular está relacionado con n_θ y por otro lado $|n_\varphi| \leq n_\theta$. Los valores permitidos para n_r empezaban en uno y n_θ en cero y debía ser positivo. De esta forma uno podía hacer una tabla de los valores correspondientes a los distintos n . Por ejemplo los valores para los primeros n son

n	n_r	n_θ	n_φ
1	1	0	0
2	1	1	-1, 0, 1
2	2	0	0
3	1	2	-2, -1, 0, 1, 2
3	2	1	-1, 0, 1
3	3	0	0

Los estados con el mismo n están degenerados (tienen la misma energía). Se pudieron también hacer correcciones relativistas para cada uno de estos estados las cuales ajustaban bien con los datos experimentales.

1.6 Efecto Compton

Experimentalmente se observó (Gray-1920) que cuando se hacía scattering de rayos X por materia, la longitud del rayo X scaterado no era la misma que la de la radiación incidente, pero parecía relacionada de alguna forma a la radiación incidente y no con el material. Compton (1922-23) dio una explicación basada en la idea de la existencia de fotones como partículas y considero el proceso como una colisión elástica entre un fotón y un electrón. Supuso que el fotón tenía una energía $h\nu$ y un momento $h\nu/c$ (en la dirección z , por ejemplo). El electrón inicialmente está en reposo y al final sale con momento P_e en la dirección φ y el fotón sale con energía $h\nu'$ y el correspondiente momento en un ángulo θ respecto a la dirección inicial. Por supuesto los tres momentos son coplanares,

de tal forma que de la conservación de energía-momento sacamos que

$$\frac{h\nu}{c} = \frac{h\nu'}{c} \cos \theta + P_e \cos \varphi \quad (\text{a})$$

$$0 = \frac{h\nu'}{c} \sin \theta - P_e \sin \varphi \quad (\text{b})$$

$$h\nu + m_e c^2 = h\nu' + \sqrt{P_e^2 c^2 + m_e^2 c^4} \quad (\text{c})$$

Eliminamos φ jugando con (a) y (b) [dejo los términos en P_e solos, cuadro y sumo] obteniendo

$$\begin{aligned} h^2(\nu^2 + \nu'^2) - 2h^2\nu\nu' \cos \theta &= P_e^2 c^2 = [h\nu + m_e c^2]^2 - 2h\nu' (h\nu + m_e c^2) + h^2\nu'^2 - m_e^2 c^4 \Rightarrow \\ 2h^2\nu\nu' (1 - \cos \theta) &= 2m_e c^2 h(\nu - \nu') \text{ i.e. } \frac{(\nu - \nu')}{\nu\nu'} c = \lambda' - \lambda = \frac{h}{m_e c} (1 - \cos \theta) \end{aligned}$$

por lo tanto el cambio de la longitud de onda es independiente de la longitud de onda inicial y depende sólo del ángulo de scattering y de un parametro llamado la longitud de onda Compton

$$\lambda_C = \frac{h}{m_e c} \approx 2\pi \frac{\hbar c}{m_e c^2} = \frac{6.283 * 1973}{511000} \text{Å} = 0.02426 \text{Å}$$

Se observó además que era posible medir en coincidencias el electrón y el fotón de tal forma que uno podía garantizar que los procesos eran individuales y no era un problema de que en promedio pasaba algo sino que cada proceso podía ser entendido cómo el scattering elástico de un fotón por un electrón.

1.7 Difracción de electrones

En 1924 De Broglie propuso que los electrones tenían características ondulatorias. Noto que si uno define la longitud de onda por la relación

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

las circunferencias de las órbitas del modelo de Bohr correspondían a un número entero de longitudes de onda. Esto es de fácil verificación dado que si $2\pi r = n\lambda$ y teniendo en cuenta que

$$\frac{p^2}{2m} = \frac{Ze^2}{2r} = \frac{Ze^2\pi}{n\lambda} = \frac{h^2}{2m\lambda^2} \Rightarrow \frac{1}{\lambda} = \frac{Ze^2 m 2\pi}{nh^2}$$

La energía vale

$$E = -\frac{p^2}{2m} = -\frac{Z^2 e^4 m^2 4\pi^2}{2mn^2 h^2} = -\frac{Z^2 e^4 m}{2n^2 \hbar^2}$$

que es lo que habíamos obtenido. Recién despues que la mecánica cuántica estaba bien establecida Davidson y Germer hicieron difracción de electrones por un cristal de níquel (usaron electrones de ~ 200 eV) y obtuvieron un diagrama similar al que se obtiene con rayos X. Esto mostro sin duda que los electrones tenían un comportamiento ondulatorio.

1.8 Calor específico de los sólidos a bajas temperaturas

Recuerdan que por equipartición el calor específico de un sistema puede escribirse como $C_V = f \frac{R}{2}$ donde f es el número de grados de libertad del sistema mas el número de grados de libertad donde la energía potencial es cuadrática. Esto daba para un sólido que $C_V = 3R$. dado que cada molécula del sólido esta sujeta a un potencial armónico en las tres direcciones. Esta es la llamada ley de Dulong y Petit. Experimentalmente se había observado que esta ley se cumplía en forma aproximada en los rangos de temperaturas a los que se podía acceder a fines del siglo XIX (recordar que la licuefacción del aire se dominó en la última década del siglo XIX y el He recién se consiguió licuar en 1908. Antes el líquido mas frio que se podía obtener era el H que tiene una temperatura de ebullición del orden de los 20°K). La excepción en el comportamiento del calor específico mas notable era el diamante que a temperatura ambiente se apartaba muy notablemente del valor de equipartición. A comienzos del siglo XX Nernst midió los calores específicos de varios sólidos a bajas temperaturas y encontro que parecían ir a 0 (mas rapido que T) cuando la temperatura se aproximaba a 0°K. Esto lo llevo a enunciar el tercer principio. El problema era ¿que es lo que esta mal con equipartición?

El primer modelo que permitió vislumbrar que es lo que estaba pasando fue propuesto por Einstein (en 1907) y se basaba en la idea que todas las moléculas vibraban con la misma frecuencia ω y que la energía asociada con cada uno de estos vibradores no variaba en forma continua (cómo seria para un oscilador clásico) sino solo podía estar relacionada con los multiples enteros de esa frecuencia de oscilación y que la constante de proporcionalidad era la constante de Planck, es decir $E_n = nh\nu = n\hbar\omega$. Uno habla de que hay n cuantos de oscilación.

De ahí en mas la cuenta es similar a la que realizamos con el cuerpo negro. Podemos usar la prescripción de Boltzmann y encontramos que la probabilidad que haya n cuantos de oscilación es

$$P_n = \frac{\exp(-\frac{n\hbar\omega}{kT})}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\frac{n\hbar\omega}{kT})} = (1 - \exp(-\frac{\hbar\omega}{kT})) \exp(-\frac{n\hbar\omega}{kT})$$

y la energía asociada con cada oscilador será

$$E = \sum E_n P_n = (1 - \exp(-\frac{\hbar\omega}{kT})) \sum_{n=0}^{\infty} n\hbar\omega \exp(-n\frac{\hbar\omega}{kT})$$

Notemos que $\sum \exp(-nx) = \frac{1}{1-\exp(-x)}$ y $\sum n \exp(-nx) = -\frac{d}{dx} [\sum \exp(-nx)] = \frac{\exp(-x)}{[1-\exp(-x)]^2}$ lo cual nos da entonces para la energía de cada oscilador

$$E_{mol} = \frac{\hbar\omega \exp(-\frac{\hbar\omega}{kT})}{1 - \exp(-\frac{\hbar\omega}{kT})} = \frac{\hbar\omega}{\exp(\frac{\hbar\omega}{kT}) - 1} \Rightarrow$$

$$C_V = 3N \left(\frac{\partial E_{mol}}{\partial T} \right)_V = 3Nk \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 \frac{\exp(\frac{\hbar\omega}{kT})}{[\exp(\frac{\hbar\omega}{kT}) - 1]^2}$$

(recordar que para un mol es $N_{Avogadro} * k = R$. Por otro lado hay N moléculas y cada una de ellas tiene oscilaciones en las tres direcciones espaciales). La función que nos queda es la llamada función de Einstein

$$E(x) = \frac{x^2 \exp(x)}{[\exp(x) - 1]^2} \quad \text{con } x = \frac{\hbar\omega}{kT} = \frac{\Theta_E}{T} \Rightarrow$$

$$C_V = 3RE(x)$$

Esta función tiene dos límites interesantes. Si $T \rightarrow 0$ (es decir en el límite $kt \ll \hbar\omega$) x es muy grande y obtenemos que el $E(T) \approx x^2 \exp(-x)$ es decir va a cero exponencialmente. Por otro lado en el límite $T \rightarrow \infty$ (es decir si $kT \gg \hbar\omega$) x es muy pequeño y es $E(x) \approx 1$ con lo que reobtenemos equipartición. Desde el punto de vista físico lo que nos ha aparecido es una escala de energía (dada por $\hbar\omega$) que nos permite saber que significan altas o bajas temperaturas. En función de kT , si es grande o pequeño comparado con la escala de energía conseguimos que el oscilador "se apague" (cuando es pequeña) o que este completamente activo (si es grande). En el caso particular del diamante es Θ_E muy alto (más de 2000°K) con lo cual se observa el apartamiento de Dulong y Petit a temperatura ambiente.

1.9 Doble ranura

Mirar los dos primeros capítulos de Feynman, Lectures on Physics, Vol. 3

2 Bases de la mecánica cuántica

El primer problema que tenemos es cómo especificar el estado de un sistema. Clásicamente sabemos que debemos dar las posiciones y momentos iniciales de las N partículas. El conocimiento de la interacción nos permite, vía la dinámica (ecuaciones de movimiento), conocer el estado del sistema a cualquier tiempo posterior. Dicho de otra forma, todo lo que se puede conocer del sistema está contenido en la especificación del estado

En QM sabemos que no podemos conocer posición y momento al mismo tiempo, de tal forma que no hay manera de proveer al misma información que en el caso clásico. Por otro lado esperamos que el estado del sistema a todo tiempo dependa del estado inicial (que es impreciso en el sentido clásico). Sabemos que sistemas que empiezan con el mismo estado inicial y que están sujetos a las mismas condiciones (interacciones) nos pueden dar a tiempos posteriores valores diferentes para varias características dinámicas (decaimiento de núcleos por ejemplo). Sin embargo, si existe el concepto de un estado del sistema, el estado a un tiempo posterior debe quedar completamente determinado por el estado inicial. El primer postulado trata de poner en caja algunas de estas ideas

Postulado 1.- Existen dos amplitudes de probabilidad (complejas) $\psi(q_j, t)$ y $\phi(p_j, t)$ (que llamaremos la función de onda dependiente de la coordenada o

del momento respectivamente) que definen (cada una de ellas) completamente el estado del sistema en el siguiente sentido: si al tiempo t las coordenadas del sistema son medidas la probabilidad que esten entre q_j y $q_j + dq_j$ será

$$W_q(q_j, t) dq_1 \dots dq_n = \psi^*(q_j, t) \psi(q_j, t) d\mathbf{q}$$

pero si lo que mido es el momento, la probabilidad que lo encuentre en el rango entre p_j y $p_j + dp_j$ será

$$W_p(p_j, t) dp_1 \dots dp_n = \phi^*(p_j, t) \phi(p_j, t) d\mathbf{p}$$

Dado que tanto las coordenadas (o los momentos) tiene que tener algun valor debiera ser

$$\int W_q(q_j, t) d\mathbf{q} = \int W_p(p_j, t) d\mathbf{p} = \mathbf{1}$$

Ambas funciones deben ser acotadas, univaluadas e integrables sobre todo el espacio.

Esto significa que esperamos que alcance con conocer la amplitud de probabilidad como función de la posición o el momento para poder dar una descripción completa. La forma de medir la probabilidad es repetir la experiencia de medir en "sistemas idénticos". La pretensión que tenemos es poder decir cuánto valen estas funciones a todo tiempo si las conocemos a un dado tiempo. Supongamos que tenemos una variable dinámica ($F(q_i)$) que dependa sólo de las coordenadas o sólo de los momentos ($G(p_i)$). Es entonces posible evaluar su valor medio y su dispersión (habitualmente las llamamos $\langle F \rangle$ y ΔF , que quedan definidas por

$$\begin{aligned} \langle F \rangle &= \int F(q_j) W_q(q_j t) d\mathbf{q} \\ \Delta F &= \int [F(q_j) - \langle F \rangle]^2 W_q(q_j t) d\mathbf{q} = \int F(q_j)^2 W_q(q_j t) d\mathbf{q} - \langle F \rangle^2 \\ \langle G \rangle &= \int G(p_j) W_p(p_j t) d\mathbf{p} \\ \Delta G &= \int [G(p_j) - \langle G \rangle]^2 W_p(p_j t) d\mathbf{p} = \int G(p_j)^2 W_p(p_j t) d\mathbf{p} - \langle G \rangle^2 \end{aligned}$$

Postulado 2.- Las amplitudes de probabilidad $\psi(q_j, t)$ y $\phi(p_j, t)$ están relacionadas entre si de la forma

$$\begin{aligned} \phi(p_j, t) &= \frac{1}{h^{N/2}} \int \psi(q_j, t) \exp \left[-i \sum_{j=1}^N p_j q_j / \hbar \right] d\mathbf{q} \\ \psi(q_j, t) &= \frac{1}{h^{N/2}} \int \phi(p_j, t) \exp \left[i \sum_{j=1}^N p_j q_j / \hbar \right] d\mathbf{p} \end{aligned}$$

es decir una es la transformada de Fourier de la otra. Si $\phi(p_j, t)$ es una función fuertemente localizada alrededor de algun p_0 será $\psi(q_j, t)$ un tren de ondas

con longitud de onda proximo a h/p_0 y en forma similar si $\psi(q_j, t)$ está muy localizada alrededor de q_0 , $\phi(p_j, t)$ contendrá un gran número de longitudes de onda y por lo tanto p_0 tendrá una gran incerteza.

Vamos a usar este principio para evaluar el valor de expectación de p_s . será

$$\langle p_s \rangle = \int W_p(p_i, t) p_s d\mathbf{p} = \frac{1}{h^{N/2}} \int_{p_i} \int_{q_i} p_s \phi^* \psi \exp \left[-i \sum p_j q_j / \hbar \right] d\mathbf{p} d\mathbf{q}$$

Vamos a eliminar p_s integrado por partes sobre q_s . Llamemos $u = \psi$ y $dv = \exp[-i \sum p_j q_j] dq_s$ (i.e. $v = -\frac{\hbar}{ip_s} \exp[-i \sum p_j q_j]$), esto implica que

$$\int u dv = uv|_{-\infty}^{+\infty} - \int v du \text{ i.e.}$$

$$\text{la integral sobre } dq_s = -\phi p_s \left[\frac{\hbar}{ip_s} \psi \exp \left[-i \sum p_j q_j \right] \right]_{-\infty}^{+\infty} + \int \frac{\hbar}{i} \phi^* \frac{\partial \psi}{\partial q_s} \exp \left[-i \sum p_j q_j \right] dq_s$$

y el primer término da cero porque ψ vale cero en $\pm\infty$. Si aplicamos de nuevo el postulado las integrales sobre $d\mathbf{p}$ se nos llevan el factor que depende h que está fuera de la integral y nos queda

$$\langle p_s \rangle = \int \psi^* \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial q_s} d\mathbf{q}$$

El mismo procedimiento lo podemos usar para cualquier potencia a la cual esté elevado p_s y obtenemos

$$\langle p_s^m \rangle = \int \psi^* \left(\frac{\hbar}{i} \right)^m \frac{\partial^m \psi}{\partial q_s^m} d\mathbf{q}$$

En forma similar podríamos haber demostrado que

$$\langle q_s^m \rangle = \int \phi^* \left(-\frac{\hbar}{i} \right)^m \frac{\partial^m \phi}{\partial p_s^m} d\mathbf{p}$$

Esta demostración nos sugiere que si tenemos una variable dinámica $F(q_i, p_i)$ que es analítica en p y q podremos evaluar su valor de expectación y dispersión tanto en términos de ψ cómo de ϕ donde hemos hecho el reemplazo $(\hat{p}_i)_q = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_s}$ o $(\hat{q}_i)_p = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial p_s}$ y por lo tanto

$$\langle F(p_i, q_i) \rangle = \int \psi^* \hat{F}_q \psi d\mathbf{q} = \int \phi^* \hat{F}_p \phi d\mathbf{p}$$

Postulado 3.- El valor de expectación de cualquier variable dinámica $F(q_i, p_i)$ puede ser evaluado usando cualquiera de las dos expresiones anteriores donde \hat{F}_q es un operador lineal y hermitiano que se obtiene reemplazando p_j por $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_s}$ en $F(q_j, p_j)$ y \hat{F}_p es un operador lineal y hermiteano que se obtiene reemplazando q_j por $-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial p_s}$ en $F(q_j, p_j)$. Vamos a ver cual es el origen de estos dos requerimientos que acabamos de ponerle a los operadores.

Sea \hat{F} un operador y χ y ψ dos posibles funciones de onda. Que sea lineal significa que

$$\begin{aligned}\hat{F}(\chi + \phi) &= \hat{F}\chi + \hat{F}\phi \\ \hat{F}(C\chi) &= C\hat{F}\chi\end{aligned}$$

para C cualquier factor multiplicativo (complejo en general). Un operador lineal y hermitiano satisface que

$$\int \psi^* \hat{F}\chi d\mathbf{q} = \int \chi (F\psi)^* d\mathbf{q}$$

para cualquier par de funciones χ, ψ . Vamos a ver que utilidad y significado tiene en la practica que un operador sea lineal y hermitiano. Si \hat{F}, \hat{G} y \hat{H} son operadores de este tipo y χ, ψ son funciones cualesquiera (decentes)

$$\begin{aligned}(\hat{F} + \hat{G})\psi &= \hat{F}\psi + \hat{G}\psi \\ (\hat{F}\hat{G})\psi &= \hat{F}(\hat{G}\psi) \\ \left\{ \hat{F}(\hat{G} + \hat{H}) \right\} \psi &= \hat{F}(\hat{G}\psi) + \hat{F}(\hat{H}\psi)\end{aligned}$$

y los operadores \hat{S} y \hat{A} serán también lineales y hermitianos

$$\begin{aligned}\hat{S} &= \frac{1}{2} (\hat{F}\hat{G} + \hat{G}\hat{F}) \\ \hat{A} &= \frac{1}{2i} (\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F})\end{aligned}$$

Hay que notar que en general no conmutan, es decir que $\hat{F}\hat{G} \neq \hat{G}\hat{F}$, excepto en caso particulares. Se llama el conmutador de dos operadores a $C = (\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F}) = [\hat{F}, \hat{G}]$

Uno de los motivos fundamentales para pedir que cantidades dinámicas observables estén asociadas a operadores hermitianos es que el hecho que sean hermitianos garantiza que sus valores de expectación sean reales, cómo se nota de evaluar $\langle F \rangle$ y $\langle F \rangle^*$. Hagamos la cuenta

$$\langle F \rangle = \int \psi^* F\psi d\mathbf{q} \quad \text{y} \quad \langle F \rangle^* = \int \psi (F\psi)^* d\mathbf{q}$$

Si usamos en la definición de hermitiano $\chi = \psi$ vemos la realidad del valor de expectación. El motivo de requerir que los operadores sean lineales es para asegurar la validez del principio de superposición que establece que la suma de dos soluciones de la ecuación que describen al sistema (con sus condiciones de contorno) debe ser también una posible solución del sistema. (i.e. que las ecuaciones sean lineales).

Este requerimiento tiene un origen físico muy básico y está relacionado con lo que significa realizar una medición del valor de una variable dinámica F . En

general uno tiene que dada una variable dinámica F existen un conjunto de funciones que satisfacen la ecuación en autovalores

$$F\psi_n = f_n\psi_n$$

donde las funciones ψ_n son llamadas las autofunciones del operador F (que consideraremos normalizadas). Es importante recordar que éstas autofunciones forman una base completa en el espacio sobre el que actúa F . Podemos evaluar el valor medio de F y verificar que nos da f_n y que por otro lado su dispersión nos da cero. Se observa experimentalmente que cuando uno mide la variable F los únicos valores que puede obtener como resultado de la medición son los f_n .

Si la función que describe al sistema, χ , no es una de las autofunciones de F podemos expresarla en términos de ellas como

$$\chi = \sum_n a_n \psi_n \text{ con } a_n = \int \chi \psi_n dq \text{ y } \sum_n |a_n|^2 = 1$$

y si realizamos mediciones de la variable F sobre el sistema descrito por χ lo que observaremos son los distintos autovalores f_n con probabilidad $|a_n|^2$. Por otro lado el sistema a tiempos posteriores de la medición deja de estar en χ y pasa a estar en el estado ψ_n . La forma de tener en cuenta este hecho experimental en la teoría es el requerimiento que las variables dinámicas estén relacionadas con operadores lineales (esto implica que cuando hacemos actuar F sobre χ podamos hacerlo actuar sobre cada uno de los términos de la suma). El pedir que el operador sea hermitiano nos garantiza que los autovalores de F sean reales.

Es particularmente importante notar que los operadores no necesariamente conmutan. Podemos calcular por ejemplo

$$[x, p_x] = -i\hbar \left[x, \frac{d}{dx} \right] = -i\hbar \left(x \frac{d}{dx} - \frac{d}{dx} x \right)$$

Notemos que estos operadores actúan en general sobre una función $\chi(x)$ y por lo tanto el segundo término nos dará $-\frac{d}{dx}(x\chi) = -\chi - x\frac{d\chi}{dx}$ mientras el primero nos da $x\frac{d\chi}{dx}$ de tal forma que el paréntesis vale -1 por lo que podemos escribir

$$[x, p_x] = i\hbar$$

Uno puede hacer cuentas similares con las componentes del momento angular. Es $L = r \wedge p = -i\hbar \mathbf{r} \wedge \nabla$, es decir escribiéndolo en componentes es

$$\begin{aligned} L_x &= -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ L_y &= -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ L_z &= -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \end{aligned}$$

Es instructivo calcular los conmutadores y verán que es $[L_i, L_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}L_k$

Llegamos ahora al punto donde debemos dar la ecuación de movimiento. Esta ecuación nos permite evaluar la función de onda a todo tiempo si la conocemos en un dado instante de tiempo. Esto requiere que la ecuación que nos da la evolución temporal sea de primer orden en t . La ecuación que se obtiene es la llamada ecuación de Schroedinger y es nuestro postulado 4.

Postulado 4: Las funciones de onda ψ y ϕ cambian en el tiempo de acuerdo a las ecuaciones

$$\begin{aligned} H_q\psi &= i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} \\ H_p\phi &= i\hbar\frac{\partial\phi}{\partial t} \end{aligned}$$

Por supuesto que sólo una de ellas es necesaria (la otra sale de la relación entre ψ y ϕ). Esta es la ecuación de Schroedinger que constituye el centro de la mecánica cuántica. El entendimiento del significado de la ecuación vendrá con su utilización en caso concretos.

2.1 Algunas propiedades interesantes

a) Las propiedades ondulatorias de las partículas están tenidas en cuenta por el hecho de describirla en términos de una función de onda. (cómo se vio en la discusión de la experiencia de Young con electrones).

b) El principio de incerteza surge matemáticamente del hecho que es posible demostrar que

$$\Delta F\Delta G \geq \frac{1}{2} \left| \int \psi^*(FG - GF)\psi d\mathbf{q} \right|$$

y por lo tanto si los operadores relacionados con dos variables dinámicas no conmutan no pueden ser medidas simultaneamente.

c) El principio de correspondencia: establece que uno debe recuperar el limite clásico cuando puede despreciar a \hbar . Consideremos una partícula moviéndose en una dimensión. Será $H = \frac{p^2}{2m} + V(x)$. Calculemos ahora el valor medio de x

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &= \int \psi^*(x, t)x\psi(x, t)dx \Rightarrow \\ \frac{d\langle x \rangle}{dt} &= \int \left[\frac{\partial\psi^*}{\partial t}(x, t)x\psi(x, t) + \int \psi^*(x, t)x\frac{\partial\psi(x, t)}{\partial t}dx \right] dx \\ &= \frac{i}{\hbar} \int \left[(\hat{H}\psi^*)x\psi - \psi^*x(H\psi) \right] dx = \frac{i}{\hbar} \int \psi^*(Hx - xH)\psi dx \end{aligned}$$

Calculemos ahora $[H, x]$. será

$$[H, x] = \frac{1}{2m} [p^2, x] = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2}, x \right] = -\frac{\hbar^2}{m} \frac{\partial}{\partial x} = -\frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{i}{\hbar} \right) p_x$$

de tal forma que tenemos

$$\frac{d \langle x \rangle}{dt} = \frac{\langle p_x \rangle}{m}$$

En forma similar uno puede demostrar para cualquier operador \hat{F} que

$$\frac{d \langle F \rangle}{dt} = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{F}] \rangle$$

y en el caso del momento nos da que

$$\frac{d \langle p_x \rangle}{dt} = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, p_x] \rangle = - \langle \frac{dV(x)}{dx} \rangle$$

es decir la ley de Newton!!

d) Estados cuantizados: vamos a ver ahora cómo es que aparecen los "estados cuantizados" en la mecánica cuántica. Vimos que los valores que se miden para las variables dinámicas son sólo sus autovalores. Esto hace que sea interesante buscar las "autofunciones" de los operadores relacionados con distintas variables dinámicas. Vamos a hacer dos ejemplos que desgraciadamente se nos escapan de lo que hemos estado viendo pero que son ilustrativos para tener idea de las limitaciones de lo que hemos dicho hasta ahora. Empecemos por el operador coordenada. La ecuación en autovalores será

$$q_s \psi_s(q) = q_0 \psi_s(q)$$

lo cual implica que la función de onda debe ser cero si $q_s \neq q_0$ y en q_0 debe tener un valor tal que la integral este normalizada a uno. Esto hace que la densidad de probabilidad se pueda escribir en términos de la llamada "delta de Dirac", i.e. una "función" que satisface

$$\begin{aligned} \delta(q - q_0) &= 0 \text{ si } q \neq q_0 \\ \int \delta(q - q_0) dq &= 1 \end{aligned}$$

Busquemos ahora las autofunciones del operador p_x . Debe ser

$$\begin{aligned} -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_s} \psi(q_j) &= p_0 \psi(q_j) \Rightarrow \\ \psi(q_j) &= F(q_j \neq s) \exp(ip_0 q_s / \hbar) \end{aligned}$$

es decir es una onda plana que puede tener cualquier momento p_0 que uno desee (si q_s va de $-\infty$ a $+\infty$) y que tiene una longitud de onda h/p_0 .

Veamos que pasa con las autofunciones de la componente z del momento angular. Es

$$L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \Rightarrow L_z \psi_m = L_0 \psi_m \text{ con } \psi_m = A \exp(iL_0 \varphi / \hbar)$$

Esta función es multivaluada a menos que L_0/\hbar sea un entero. Aquí nos aparece por primera vez una condición de cuantificación, i.e. $L_0 = m\hbar$ con $= 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$

Vamos a ver una situación que es interesante porque aparece seguido. Supongamos que encontramos que dos variables dinámicas F y G pueden ser medidas simultáneamente siempre. Esto implica que tiene las mismas autofunciones, es decir que tenemos para todos los valores de n que

$$\begin{aligned} F\psi_n &= f_n\psi_n \text{ y } G\psi_n = g_n\psi_n \Rightarrow \\ FG\psi_n &= F(G\psi_n) = g_nF\psi_n = g_nf_n\psi_n \text{ y} \\ GF\psi_n &= G(F\psi_n) = f_nG\psi_n = f_ng_n\psi_n \text{ es decir} \\ FG\psi_n &= GF\psi_n \forall n \end{aligned}$$

Por lo tanto el efecto de estos dos operadores sobre cualquier función de onda (que puede escribirse en términos de las ψ_n) será independiente del orden, o dicho de otra forma estos dos operadores conmutan. Lo que hemos encontrado es que si dos variables dinámicas pueden ser medidas simultáneamente los operadores que las representan conmutan. Se puede demostrar que esta condición es también suficiente, es decir si dos operadores conmutan pueden ser medidos simultáneamente y tiene autofunciones comunes.

e) Cuantificación de la energía: habíamos visto que la variación temporal del valor medio de un operador está dado por el valor de expectación de su conmutador con el Hamiltoniano. Esto significa que si F conmuta con H su valor medio no cambia con el tiempo. Similarmente el valor de expectación de F^2 (y por lo tanto de la dispersión) va a cambiar con el tiempo a menos que F y H conmuten. Por otro lado, si conmutan, el valor de F se mantendrá en f_0 y por lo tanto no tendrá dispersión (ni ésta cambiará con el tiempo), es decir será lo que se llama un estado estacionario.

Uno de los operadores que es más interesante estudiar es el mismo Hamiltoniano. Dado que necesariamente conmuta consigo mismo, si uno está en un autoestado de la energía seguirá siéndolo a todo tiempo. Miremos cómo es la ecuación en autovalores que tenemos. Debe ser

$$H\psi_n(q_j, t) = E_n\psi_n(q_j, t)$$

pero por la ecuación de Schroedinger sabemos que

$$\begin{aligned} H\psi_n(q_j, t) &= i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi_n(q_j, t) \Rightarrow i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi_n(q_j, t) = E_n\psi_n(q_j, t) \text{ y por lo tanto} \\ \psi_n(q_j, t) &= u(q_j)\exp(-iE_nt/\hbar) \end{aligned}$$

es decir toda la dependencia temporal está en la exponencial y la función $u(q_j)$ debe satisfacer una ecuación independiente del tiempo (llamada la ecuación de Schroedinger independiente del tiempo) que para el caso de una sola partícula se reduce a

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 u + (V - E)u = 0$$

Vale la pena mirar con cuidado las características de las soluciones de esta ecuación para un potencial simple. Es evidente que la función de onda debe ser continua y si no hay potenciales singulares su derivada debe también serlo. Supongamos que tenemos un potencial que valga $V = -V_0\delta(x)$. En este caso puedo hacer una primera integral de la ecuación de Schroedinger entre ϵ y $-\epsilon$ y obtengo (no escribo los terminos que van a cero cuando ϵ va a cero)

$$u'(\epsilon) - u'(-\epsilon) + \frac{2m}{\hbar^2}V_0u(0) = 0$$

la cual nos da el valor de la discontinuidad de la primera derivada de U donde actúa la interacción singular.

Estudiamos ahora un sistema en una dimensión, que para los x negativos y grande tiene un potencial constante V_- (positiva). que para los x positivos y grandes el potencial es otra constante V_+ (también positiva y distinta de V_-) y que en la zona del origen es aproximadamente otra constante $-V_0$ (con V_0 positiva). En principio para cualquier energía tenemos dos soluciones linealmente independientes a las cuales hay que exigirles que satisfagan las condiciones de contorno. Las funciones de onda que podemos obtener son de dos tipos: o funciones de onda cuadrado integrable o funciones que sean oscilantes con una cierta longitud de onda, que puede ir cambiando pero que cuando la coordenada sea tan grande que el potencial se acerque a los V_{\pm} sean de buen momento. Tenemos cuatro regiones de energías: la primera si $E < -V_0$, la segunda entre $-V_0$ y la menor de V_{\pm} , la tercera entre ellas y la cuarta por arriba de la mayor de ambas. Vamos a mirar con cuidado cómo son las soluciones en las distintas zonas. Es útil pensar cómo haría uno para integrar numéricamente esta ecuación. Para valores muy grandes del $|x|$ donde E sea menor que el $V(x_0)$ (que en esa zona es constante) nos da que la función de onda u debe ser del tipo $u(x) \propto \exp\left[-\sqrt{\frac{2m|V(x_0)-E|}{\hbar^2}}x\right]$. Si tenemos por otro lado que E es mayor que el $V(x_0)$ la solución que obtenemos es oscilante, es decir obtenemos que $u(x) \propto \cos\left[\sqrt{\frac{2m|V(x_0)-E|}{\hbar^2}}x + \delta\right]$. En cualquier caso es

$$\left[\frac{d^2u}{dx^2}\right]_{x_0} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{u(x_0 + \epsilon) + u(x_0 - \epsilon) - 2u(x_0)}{\epsilon^2}$$

Notar que si hacemos ϵ pequeño pero finito (no infinitesimal) la ecuación nos da la función de onda en un punto si la conocemos en otros dos, por ejemplo

$$u(x_0 - \epsilon) = -u(x_0 + \epsilon) + 2u(x_0) + \frac{2m}{\hbar^2}\epsilon^2 [V(x_0) - E]$$

Para los valores grandes de $|x|$ pero próximos a la zona donde el potencial deja de ser constante podemos usar las soluciones de las cuales hable antes para evaluar $u(x_0)$ y $u(x_0 + \epsilon)$ y a continuación usar la aproximación de la derivada segunda para "tejer" numéricamente la solución y calcularla en principio en todo el espacio. Veamos que es lo que pasa en cada una de las cuatro zonas.

a) $E < -V_0$. La curvatura de la función de onda u tiene siempre del mismo signo lo cual hace que diverga en $\pm\infty$ y por lo tanto no es del tipo de funciones de onda admisibles (acotadas u oscilantes), no hay soluciones.

b) $E > -V_0$ y menor que el menor de V_{\pm} . Empiezo "tejiendo" desde por ejemplo los x positivos. Se encuentra que sólo para algunas energías particulares la función de onda no diverge en los x negativos y grandes. Las energías donde esos pasan están cuantificadas y son los autovalores del Hamiltoniano. De esta forma aparecen los estados cuantificados. Notar que hay una sola solución sólo para esas energías, en eso se nos transformaron las dos soluciones linealmente independientes que en principio teníamos (la otra no es convergente por eso nos desaparece)

c) E entre V_+ y V_- . Empezamos del lado donde está el mayor de los dos potenciales. Ahí la solución es cómo la discutimos antes y vemos que podemos tejer hasta $|x|$ muy grande y del otro lado y nos parece una solución oscilante. Existe un sólo estado para cada energía (el otro es divergente del lado donde empezamos).

d) E mayor que el mayor de V_{\pm} . En este caso empiezo por ejemplo en los x positivos y grandes con una solución del tipo $u = \cos \left[\sqrt{\frac{2m|V(x_0)-E|}{\hbar^2}} x \right]$ y si tejo hasta los x negativos y grandes obtengo una solución oscilante lo cual implica que ese estado es un autoestado de ese Hamiltoniano. Habría obtenido otra solución oscilante si hubiese empezado con $u = \sin \left[\sqrt{\frac{2m|V(x_0)-E|}{\hbar^2}} x \right]$ lo cual nos muestra que hay dos soluciones decentes a esa energía.

Vemos entonces que la aparición de estados cuantificados está asociada con la existencia de los llamados estados ligados que tienen sólo algunas energías permitidas en la región de energías donde el potencial es negativo (si ponemos el cero en el infinito)

Conservación de la probabilidad y corriente.

El primer postulado establecía que $\Pi = \int \psi^* \psi d^N q$ debía ser igual a uno. Por otro lado la ecuación de Schroedinger nos dice como varía ψ con el tiempo. Debemos demostrar que estos dos hechos son consistentes. Evaluemos la derivada temporal de la probabilidad integrada. Es

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Pi}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial t} \int \psi^* \psi d^N q \\ &= \int \left(\frac{\partial \psi^*}{\partial t} \psi + \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} \right) d^N q \\ &= \frac{i}{\hbar} \int [(H^* \psi^*) \psi - \psi^* (H \psi)] d^N q = 0 \end{aligned}$$

debido a que el Hamiltoniano es hermitiano. (una vez mas aparece la importancia de este requerimiento). Consideremos ahora el comportamiento temporal de la densidad de probabilidad si el hamiltoniano es del tipo $H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x, y, z)$. Haciendo el mismo procedimiento que use para la probabilidad in-

tegrada obtengo que

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} [(H^* \psi^*) \psi - \psi^* (H \psi)]$$

y usando la forma explícita del Hamiltoniano lo puedo escribir como

$$\frac{\partial W}{\partial t} - \frac{i\hbar}{2m} [\psi^* \nabla^2 \psi - \psi \nabla^2 \psi^*] = 0$$

o en forma equivalente

$$\frac{\partial W}{\partial t} - \nabla \bullet \frac{i\hbar}{2m} [\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*] = 0$$

La cantidad $\mathbf{S} = -\nabla \bullet \frac{i\hbar}{2m} [\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*]$ puede ser considerado como el vector corriente de probabilidad cuya integral sobre una superficie cerrada es igual a la derivada temporal del cambio de probabilidad en ese volumen. Notar que $-\frac{i\hbar}{m} \nabla$ es el operador para la velocidad de la partícula. Podemos escribir una ecuación de continuidad en la forma usual, i.e. $\frac{\partial W}{\partial t} + \nabla \bullet \mathbf{S} = 0$

3 Oscilador armonico

Este es el sistema con el que Heisenberg comenzo con la mecanica cuantica y es uno de los que mejor ilustra las caracteristicas de una descripción cuantica.. El Hamiltoniano es

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} kx^2 \Rightarrow \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} kx^2$$

y la ecuación e Schroedinger sera

$$\hat{H} \psi_n = i\hbar \frac{\partial \psi_n}{\partial t} = E_n \psi_n$$

Podemos hacer el reemplazo

$$\psi_n(x, t) = u_n(x) \exp[-iE_n t/\hbar]$$

donde las funciones $u_n(x)$ satisfacen

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u_n}{dx^2} + \left(\frac{1}{2} kx^2 - E_n \right) u_n = 0$$

y sabemos que estas funciones forman una base completa en la que podemos expandir cualquier función de la variable x . La receta para encontrar las soluciones de este tipo de ecuaciones es mas o menos siempre la misma y tiene los siguientes ingredientes

- a) escribir la ecuación de una forma adimensional (es decir aislar los arámetros de tamaño y de energía que le den una forma más simple).
- b) Determinar el comportamiento asintótico para $x \rightarrow \pm\infty$
- c) pasar a una función de onda que sea el producto de la asintótica por una nueva.
- d) Encontrar la forma de esta nueva función de onda suponiendo que es una serie de potencias.
- e) Encontrar para qué energías la función de onda satisface realmente las condiciones de contorno en el infinito (es decir que sea convergente).

Hagamos este procedimiento paso a paso:

- a) Introducimos $\xi = \alpha x \Rightarrow$

$$-\frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m} \frac{d^2 u_n}{d\xi^2} + \left(\frac{k\xi^2}{2\alpha^2} - E_n \right) u_n = 0 \Rightarrow \frac{d^2 u_n}{d\xi^2} + \left[\frac{2E_n m}{\hbar^2 \alpha^2} - \frac{km}{\hbar^2 \alpha^4} \xi^2 \right] = 0$$

Si definimos

$$\alpha^4 = \frac{km}{\hbar^2} \text{ y } \lambda_n = \frac{2E_n m}{\hbar^2 \alpha^2} = \frac{2E_n}{\hbar \sqrt{k/m}} = \frac{2E_n}{\hbar \omega}$$

donde $\omega = \sqrt{k/m}$ es la frecuencia del oscilador armónico (clásico), la ecuación nos queda reducida a

$$\frac{d^2 u_n}{d\xi^2} + (\lambda_n - \xi^2) u_n = 0$$

- b) Comportamiento asintótico: para $|x| \rightarrow \infty$ podemos despreciar el término que contiene λ_n frente al término con ξ^2 y la solución para ξ grande es $u_\infty = \exp(\pm \xi^2/2)$ dado que

$$\frac{d^2 u_\infty}{d\xi^2} = \xi^2 \exp(\pm \xi^2/2) \pm \exp(\pm \xi^2/2)$$

y el segundo término es del mismo orden que el que despreciamos en la ecuación (λ_n). Tenemos por otro lado que la solución con signo más en la exponencial no es aceptable, con lo que nos queda una sola solución que es del tipo

$$u_n(\xi) = N_n \exp(-\xi^2/2) H_n(\xi)$$

- c) Tenemos que escribir ahora la ecuación que deben satisfacer las funciones $H_n(\xi)$. Usando que

$$\begin{aligned} \frac{d^2 u_\infty H_n(\xi)}{dx^2} &= H_n(\xi) \frac{d^2 u_\infty}{dx^2} + 2 \frac{du_\infty}{dx} \frac{dH_n(\xi)}{dx} + u_\infty \frac{d^2 H_n(\xi)}{dx^2} \\ &= \exp(-\xi^2/2) \left[(\xi^2 - 1) H_n - 2\xi \frac{dH_n(\xi)}{dx} + \frac{d^2 H_n(\xi)}{dx^2} \right] \end{aligned}$$

es

$$\frac{d^2 H_n(\xi)}{dx^2} - 2\xi \frac{dH_n(\xi)}{dx} + (\lambda_n - 1) H_n(\xi) = 0$$

d) Supongo que $H_n(\xi) = \sum_k a_k \xi^k$ y reemplazo en la ecuación para obtener una relación de recurrencia de los coeficientes a_k . Es

$$\begin{aligned} 0 &= \sum_k [k(k-1)a_k \xi^{k-2} - 2ka_k \xi^k + (\lambda_n - 1)a_k \xi^k] = \\ &= \sum_s [(s+2)(s+1)a_{s+2} - 2sa_s + (\lambda_n - 1)a_s] \xi^s \Rightarrow \\ a_{s+2} &= a_s \frac{(-\lambda_n + 1 + 2s)}{(s+2)(s+1)} \rightarrow_{s \rightarrow \infty} \approx 2a_s/s \end{aligned}$$

de tal forma que por un lado la serie queda definida una vez que λ_n es conocido y por otro lado converge para todo valor de ξ finito.

e) La serie para valores grandes de s converge a $\exp[\xi^2]$ cómo se puede verificar expandiendo esta función, i.e.

$$\exp[\xi^2] = \sum_k \frac{\xi^{2k}}{k!} \Rightarrow a_{s+2}/a_s = 2/s$$

y por lo tanto la función $u_n(\xi)$ converge para todo ξ finito y grande a $\exp \xi^2$ lo cual hace que la función de onda total sea divergente. La única salida que nos queda es que la serie se corte lo cual nos dice que solo conseguimos el comportamiento asintótico correcto si

$$\lambda_n = 2n + 1 \text{ con } n = 0, 1, 2, \dots$$

La solución polinómica de la ecuación son los llamados polinomios de Hermite. Uno puede hallar estos polinomios a partir de las relaciones de recurrencia que escribimos o puede mirar en libros de funciones especiales cuales son sus propiedades. Una forma útil de escribir estos polinomios es

$$H_n(\xi) = (-1)^n \exp \xi^2 \frac{d^n \exp(-\xi^2)}{d\xi^n}$$

El uso de esta definición y la ecuación diferencial (con $\lambda_n = 2n + 1$) nos permite escribir las relaciones de recurrencia de estos polinomios

$$\begin{aligned} \frac{dH_n(\xi)}{d\xi} &= 2\xi H_n(\xi) - H_{n+1}(\xi) \\ H_{n+1}(\xi) - 2\xi H_n(\xi) + 2nH_{n-1}(\xi) &= 0 \\ \frac{dH_n(\xi)}{d\xi} &= 2nH_{n-1}(\xi) \end{aligned}$$

3.1 Niveles de energía y funciones de onda

Hemos encontrado que el sistema solo tiene permitidas energías E_n dadas por

$$E_n = \hbar\omega(n + 1/2) \text{ donde } \omega = \sqrt{k/m}$$

y sus funciones de onda estan dadas por

$$u_n(x) = N_n \exp(-x^2/2b^2)H_n(x/b) \text{ donde } b = 1/\alpha$$

donde b es el parametro de tamaño en termino el cual se miden las longitudes. Para evaluar la cosntante de normalización conviene mirar tablas de integrales y se obtiene

$$\int u_n^2(x)dx = N_n^2 \int H_n^2(\xi) \exp(-\xi^2)dx = N_n^2 \sqrt{\pi} 2^n n! * b = 1 \Rightarrow$$

$$N_n = [\sqrt{\pi} 2^n n! b]^{-1/2}$$

donde la integral de los cuadrado de los Hermites por la gausiana la saque de una tabla de funciones especiales. Las primeras funciones de onda escritas en forma explicitas son

$$u_0(x) = N_0 \exp(-x^2/2b^2)$$

$$u_1(x) = N_1 2 \frac{x}{b} \exp(-x^2/2b^2)$$

$$u_2(x) = N_2 (4 \frac{x^2}{b^2} - 2) \exp(-x^2/2b^2)$$

$$u_3(x) = N_3 (8 \frac{x^3}{b^3} - 12 \frac{x}{b}) \exp(-x^2/2b^2)$$

Hay varias charactersiticas de estas funciones de onda que vale la pena resaltar:

a) El número de nodos (es decir el número de puntos donde la función de onda vale cero) de estas funciones de onda va creciendo con n . Para $n = 0$ la función de onda no tiene nodos. Para $n = 1$ tiene un nodo y se puede verificar que dado que los polinomios de Hermite son polinomios de orden n tienen en geral n nodos (no es trivial que los ceros de los Hermites sean reales, pero lo son). Se ve que a medida que la energía del estado crece deben crecer la energía cinetica y potencial media. La energía cinetica esta relacionada con "la curvatura" de la función de onda de tal forma que cuando crece la energia cinética la función de onda tiene que tener mas curvatura.

b) La función de onda (y por lo tanto la probabilidad) tiene dos zonas bien diferenciadas: la zona central donde hay un conjunto de oscilaciones y la zona asintotica donde la función de onda cae abruptamente. Uno puede ver si mira la función de onda cuidadosamente que la zona donde estan las oscilaciones corresponde a la zona de accesibilidad clásica y la zona donde decae a la zona donde clásicamente no podria penetrar.

c) Uno puede preguntarse cómo se verifica el principio de correspondencia, es decir cómo es que cuando $n \rightarrow \infty$ nos acercamos a la descripción clásica. Para eso es conveniente considerar el siguiente problema clásico: ¿Cual es la probabilidad de encontrar al oscilador clasico alrededor del punto x si no conocemos las condiciones iniciales? La probabilidad esta relacionada con el tiempo

que el sistema pasa en el intervalo Δx comparado con el semiperiodo, es decir

$$P(x) = \frac{2}{T} \Delta t = \frac{2}{T} \frac{\Delta x}{v(x)} \text{ y si}$$

$$x = x_0 \cos \omega t \Rightarrow v(x) = x_0 \omega \sin \omega t = x_0 \omega \sqrt{1 - \left(\frac{x}{x_0}\right)^2} \Rightarrow$$

$$P(x) = \frac{2}{T\omega} \frac{\Delta x}{x_0} \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{x}{x_0}\right)^2}} = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta x}{x_0} \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{x}{x_0}\right)^2}}$$

Dado que $\int_{-1}^1 \frac{d\xi}{\sqrt{1-\xi^2}} = \pi$ vemos que esta probabilidad esta bien normalizada. Es interesante verificar que las funciones de onda del oscilador armonico que hacabamos de calcular nos dan una probabilidad que cuando $n \rightarrow \infty$ tienen a esta probabilidad clásica.

d) Podemos utilizar el principio de incerteza para realizaar una estimación de la energía del estado fundamental. Por incerteza sera $\Delta x \Delta p \approx \frac{\hbar}{2}$. Dado que las contribuciones de x^2 y p^2 en el valor medio de la energía pueden ser reemplazados por $(\Delta x)^2$ y $(\Delta p)^2$ respectivamente podemos estimar que

$$\langle H \rangle \approx \frac{1}{8m} \frac{1}{(\Delta x)^2} + \frac{k(\Delta x)^2}{2}$$

Podemos ahora determinar Δx minimizando el valor de expectación de $\langle H \rangle$, lo cual nos da que $\Delta x = \frac{\hbar^2}{2}$ y por lo tanto $\langle H \rangle = \frac{\hbar\omega}{2}$ que es el valor correcto.

3.2 Efecto de x y p sobre las autofunciones del HO.

Es tambien interesante evaluar los efectos del operador coordenada y momento cuando actuan sobre cualquier autoestado del HO. Podremos tambien evaluar el efecto de ellos y sus potencias (para aprender a jugar con ellos) usando las relaciones de recurrencia. Vamos a ver el efecto de actuar con $\frac{d}{d\xi}$ sobre una autofunción del HO. Es

$$\begin{aligned} \frac{du_n}{d\xi} &= N_n H_n \frac{d \exp(-\xi^2/2)}{d\xi} + N_n \exp(-\xi^2/2) \frac{dH_n}{d\xi} \\ &= -N_n H_n \xi \exp(-\xi^2/2) + N_n \exp(-\xi^2/2) [2\xi H_n - H_{n+1}] \\ &= N_n H_n \xi \exp(-\xi^2/2) - N_n \exp(-\xi^2/2) H_{n+1} \\ &= \xi u_n - \frac{N_n}{N_{n+1}} u_{n+1} \text{ y dado que } \frac{N_n}{N_{n+1}} = \sqrt{2(n+1)} \text{ es} \\ \frac{du_n}{d\xi} &= \xi u_n - \sqrt{2(n+1)} u_{n+1} \end{aligned}$$

Si uso la otra relación de recurrencia en el segundo renglon de la ecuación anterior me queda

$$\begin{aligned}
\frac{du_n}{d\xi} &= N_n H_n \frac{d \exp(-\xi^2/2)}{d\xi} + N_n \exp(-\xi^2/2) \frac{dH_n}{d\xi} \\
&= -N_n H_n \xi \exp(-\xi^2/2) + N_n \exp(-\xi^2/2) 2n H_{n-1} \\
&= -\xi u_n + 2n \frac{N_n}{N_{n-1}} u_{n-1} \text{ y dado que } \frac{N_n}{N_{n-1}} = \sqrt{\frac{1}{2n}} \text{ es} \\
\frac{du_n}{d\xi} &= -\xi u_n + \sqrt{2n} u_{n-1}
\end{aligned}$$

Si sumo y resto estas dos ecuaciones obtengo

$$\begin{aligned}
\frac{du_n}{d\xi} &= -\sqrt{\frac{(n+1)}{2}} u_{n+1} + \sqrt{\frac{n}{2}} u_{n-1} \\
\xi u_n &= \sqrt{\frac{(n+1)}{2}} u_{n+1} + \sqrt{\frac{n}{2}} u_{n-1}
\end{aligned}$$

Para calcular el efecto de la coordenada y el momento recordemos que $\hat{x} = b\xi$ y $\hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dx} = -\frac{i\hbar}{b} \frac{d}{d\xi}$ de tal forma que

$$\begin{aligned}
\hat{p}u_n &= \frac{i\hbar}{b} \left[\sqrt{\frac{(n+1)}{2}} u_{n+1} - \sqrt{\frac{n}{2}} u_{n-1} \right] \\
\hat{x}u_n &= b \left[\sqrt{\frac{(n+1)}{2}} u_{n+1} + \sqrt{\frac{n}{2}} u_{n-1} \right]
\end{aligned}$$

Hay varios resultados que vale la pena explicitar que surgen de la cuenta que acabamos de hacer:

a) Utilizando las expresiones anteriores es evidente que

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\hat{x}}{b} - \frac{ib\hat{p}}{\hbar} \right) u_n &= \sqrt{\frac{(n+1)}{2}} u_{n+1} = \sqrt{2} a^+ u_n \\
\left(\frac{\hat{x}}{b} + \frac{ib\hat{p}}{\hbar} \right) u_n &= \sqrt{\frac{n}{2}} u_{n-1} = \sqrt{2} a u_n
\end{aligned}$$

Hemos definido aquí el operador $a^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\hat{x}}{b} - \frac{ib\hat{p}}{\hbar} \right)$ y su conjugado hermitico a . Se puede calcular el conmutador de estos dos operadores. Es

$$[a, a^+] = -\frac{i}{\hbar} [\hat{x}, \hat{p}] = 1$$

El operador a^+ nos permite obtener explícitamente todos los autoestados del oscilador armónico a partir del fundamental. Vemos que

$$\frac{1}{\sqrt{n!}} (a^+)^n u_0 = u_n$$

Vemos entonces que el operador a^+ no lleva del estado de n cuantos al de $n+1$ y el operador a nos lleva del de n a $n-1$ cuantos. A estos operadores se los llama operadores de creación y destrucción de cuantos del HO.

b) Es instructivo verificar explícitamente que

$$(\hat{p}\hat{x} - \hat{x}\hat{p})u_n = i\hbar u_n$$

c) Por otro lado

$$\begin{aligned}\hat{x}^2 u_n &= b\hat{x} \left[\sqrt{\frac{(n+1)}{2}} u_{n+1} + \sqrt{\frac{n}{2}} u_{n-1} \right] = \\ & b^2 \left[\sqrt{\frac{(n+1)(n+2)}{2}} u_{n+2} + \sqrt{\frac{n(n-1)}{2}} u_{n-2} + \left(n + \frac{1}{2}\right) u_n \right]\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\hat{p}^2 u_n &= \hat{p} \frac{i\hbar}{b} \left[\sqrt{\frac{(n+1)}{2}} u_{n+1} - \sqrt{\frac{n}{2}} u_{n-1} \right] = \\ & -\frac{\hbar^2}{b^2} \left[\sqrt{\frac{(n+1)(n+2)}{2}} u_{n+2} + \sqrt{\frac{n(n-1)}{2}} u_{n-2} - \left(n + \frac{1}{2}\right) u_n \right]\end{aligned}$$

d) Si queremos ver el efecto del Hamiltoniano actuando sobre u_n vemos que $H = \frac{p^2}{2m} + \frac{k}{2}x^2$. Los estados $u_{n\pm 2}$ vienen entonces multiplicados por

$$-\frac{\hbar^2}{2mb^2} + \frac{k}{2}b^2 = 0 \quad \text{dado que } b^4 = \frac{\hbar^2}{mk}$$

Por otro lado el termino en u_n viene multiplicado por

$$\frac{\hbar^2}{2mb^2} + \frac{k}{2}b^2 = \frac{\hbar^2 \sqrt{mk}}{2m\hbar} + \frac{\hbar}{\sqrt{mk}} \frac{k}{2} = \hbar \sqrt{\frac{k}{m}} = \hbar\omega$$

y por lo tanto verificamos que

$$\hat{H}u_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

Podríamos haber hecho esta cuenta utilizando los operadores de creación y aniquilación que definimos. Podemos escribir,

$$\begin{aligned}\hat{x} &= \frac{b}{\sqrt{2}} (a^+ + a) \\ \hat{p} &= \frac{i\hbar}{b\sqrt{2}} (a^+ - a)\end{aligned}$$

y por lo tanto

$$\begin{aligned}\hat{x}^2 &= \frac{b^2}{2} (a^+ a^+ + a a^- + 2a^2 a + 1) \\ \hat{p}^2 &= \frac{-(\hbar)^2}{2b^2} (a^+ a^+ + a a^- - 2a^2 a + 1) \\ \hat{H} &= \hbar\omega \left(a^+ a + \frac{1}{2} \right)\end{aligned}$$

Esto nos muestra que el operador $a^- a$ es el contdor de cuántos del HO.

e) Podriamos tambien calcular en forma simple (ahora que vimos los efectos de \hat{p}^2 y \hat{x}^2 sobre u_n) las dispersiones de estos operadores. Vemos que si actuamos sobre autoestados sera $\langle x \rangle = \langle p \rangle = 0$) y

$$\begin{aligned}\langle p^2 \rangle &= \frac{\hbar^2}{b^2} \left(n + \frac{1}{2} \right) \\ \langle x^2 \rangle &= b^2 \left(n + \frac{1}{2} \right)\end{aligned}$$

de tal forma que

$$\Delta p \Delta x = \hbar \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

Notemos que tanto el operador coordenada como el operador momento cuando actuan sobre el autoestado u_n solo nos llevan a los autoestados $u_{n\pm 1}$ Esto nos sugiere representar al efecto de los operadores por matrices cuyos unicos elementos no nulos son por ejemplo

$$\begin{aligned}x_{n,n\pm 1} &= \int u_n \hat{x} u_{n\pm 1} dx = b \sqrt{\frac{n_{\pm}}{2}} \\ p_{n,n+1} &= \frac{i\hbar}{b} \sqrt{\frac{(n+1)}{2}} \text{ y } p_{n,n-1} = p_{n-1,n}^*\end{aligned}$$

es decir son representados por matrices hermiteanas. Para calcular las potencias podemos o usar un metodo similar al utilizado anteriormente o simplemente multiplicar las matrices que los representan. Por ejemplo

$$\begin{aligned}x_{n,m}^2 &= \sum_s x_{n,s} x_{s,m} = (x_{n,n-1} * x_{n-1,n} + x_{n,n+1} x_{n+1,n}) \delta_{mn} + \\ &\delta_{n+2,m} x_{n,n+1} * x_{n+1,n+2} + \delta_{n-2,m} x_{n,n-1} * x_{n-1,n-2}\end{aligned}$$

que nos da lo mismo que habiamos obtenido previamente.

3.3 Paridad

Las funciones de onda que hemos obtenido tienen una característica muy llamativa y es que son funciones de paridad bien definida. Los polinomios de Hermite

soilo contiene potencias pares o potencias impares (dado que la relación de recurrencia nos relaciona a a_{n+2} con a_n . Debido a esta característica los valores de expectación tanto de x cómo de p son nulos. Esto nos lleva a preguntarnos si esto ha sido una casualidad o hay algo que hemos perdido (y vamos a ver que es esto último). Supongamos que el hamiltoniano es invariante frente a un cambio de signo de la coordenada, es decir que sea $H(x) = H(-x)$. En este caso podemos definir un operador paridad cuyo efecto sobre la función de onda sea cambiar el signo de x . Vemos que tiene las siguientes propiedades

- a) $\hat{R}u(x) = u(-x)$
- b) \hat{R} corresponde a una reflexión de $u(x)$ en el plano $x = 0$
- c) \hat{R} es un operador lineal y hermitiano, es decir

$$\begin{aligned} \hat{R}(u + v) &= \hat{R}u + \hat{R}v \text{ por ser lineal} \\ \int_{-\infty}^{\infty} u^*(x) [\hat{R}v(x)] dx &= \int_{-\infty}^{\infty} u^*(x)v(-x)dx = \int_{\infty}^{-\infty} u^*(-x)v(x)d(-x) \\ - \int_{\infty}^{-\infty} u^*(-x)v(x)dx &= \int_{-\infty}^{\infty} v(x) [\hat{R}u^*(x)] dx \end{aligned}$$

que muestra es hermitiano.

d) Hay que notar que este observable no tiene analogo clásico. El observable es lo que se llama la paridad de un estado.

e) Podemos ver los únicos autovalores posibles son ± 1 . Sea $\hat{R}v(x) = R_0v(x)$ de tal forma que si actuo dos veces obtengo $\hat{R}^2v(x) = R_0^2v(x) = v(x)$ y cómo debe ser real es $R_0 = \pm 1$

f) Las autofunciones de \hat{R} deben ser funciones pares o impares de la coordenada.

f) Si $H(x) = H(-x)$ esto implica que \hat{R} y H conmutan cómo se puede verificar trivialmente

$$\begin{aligned} \hat{R}H(x)u(x) &= H(-x)u(-x) = H(x)u(-x) = H(x)\hat{R}u(x) \Rightarrow \\ (\hat{R}H - H\hat{R})u(x) &= 0 \end{aligned}$$

por lo tanto la paridad de un estado no cambia con el tiempo si $H(x) = H(-x)$

h) Dado que H y \hat{R} conmutan podemos encontrar funciones de onda simultaneas de ambos. Esto significa que cuando un sistema tiene funciones de onda no degeneradas (es decir que no hay varias de la misma energía) necesariamente tienen que tener paridad bien definida. Por otro lado si hay varias funciones de onda que tienen la misma energía podremos elegir combinaciones lineales de ellas de tal forma que la paridad este bien definida.

4 Otros problemas unidimensionales

4.1 Pozo infinito

Consideremos que el potencial vale cero si $0 < x < a$ e infinito fuera de este intervalo. En este caso la ecuación de Schroedinger en ese intervalo será

$$\frac{d^2u}{dx^2} - k^2u = 0$$

con $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$. La función de onda deberá anularse fuera de ese intervalo. Las soluciones de esta ecuación para $0 < x < a$ son del tipo $u = A \sin(kx) + B \cos(kx)$. Dado que la función de onda debe anularse en 0 y en a, las soluciones deben ser del tipo $u = A \sin(\frac{n\pi x}{a})$ con $n = 1, 2, \dots$ lo cual significa que k debe tener solo algunos valores particulares, es decir $k = \frac{n\pi}{a}$. Esto nos da que las posibles autoenergías del sistema están dadas por $E = \frac{1}{2m}(\frac{n\pi\hbar}{a})^2$. La constante de normalización vale $A = \sqrt{\frac{2}{a}}$.

Este problema también lo podríamos haber planteado haciendo que el potencial valiese cero si $|x| < \frac{a}{2}$ e infinito afuera, es decir introduciendo una variable $y = x - \frac{a}{2}$. En ese caso las funciones de onda serían $u = A \sin(\frac{n\pi(y+\frac{a}{2})}{a}) = A \sin(\frac{n\pi y}{a} + \frac{n\pi}{2})$. Estas funciones corresponden a funciones del tipo \sin o \cos dependiendo de la paridad de n . Por lo tanto nos da funciones que tienen paridad bien definido. Serán de paridad + si n es impar y de paridad - si n es par.

4.2 Pozo cuadrado

Consideremos que el potencial vale $V(x)=0$ si $x < |a|$ y $-V_0$ si $|x| > a$

Defino de la forma habitual los parámetros que tienen que ver con el momento i.e.

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \quad \text{y} \quad q^2 = \frac{2m(E + V_0)}{\hbar^2}$$

y por lo tanto la función de onda en cada una de las tres zonas vale

$$\begin{aligned} u_I(x) &= \exp(ikx) + R \exp(-ikx) \\ u_{II}(x) &= A \exp(iqx) + B \exp(-iqx) \\ u_{III}(x) &= T \exp(ikx) \end{aligned}$$

El flujo entrante vale $\frac{\hbar k}{m}$, el reflejado $\frac{\hbar k}{m}|R|^2$ y el transmitido $\frac{\hbar k}{m}|T|^2$ y en el medio vale $\frac{\hbar k}{m}(|A|^2 - |B|^2)$

La forma de resolverlo es empalmado las funciones y sus derivadas en $x=\pm a$ (continuidad de la función y su derivada) i.e.

$$\begin{aligned} \exp(-ika) + R \exp(ika) &= A \exp(-iqa) + B \exp(iqa) \\ ik [\exp(-ika) - R \exp(ika)] &= iq [A \exp(-iqa) - B \exp(iqa)] \\ A \exp(ika) + B \exp(-iqa) &= T \exp(ika) \\ iq [A \exp(ika) - B \exp(-iqa)] &= ikT \exp(ika) \end{aligned}$$

Este es un sistema de ecuaciones lineales (inhomogeneo) de cuatro ecuaciones con cuatro incognitas de tal forma que estamos seguros que es soluble. Hay que hacer un poco de algebra y sale que

$$R = \frac{i \exp(-2ika)(q^2 - k^2) \sin qa}{2kq \cos 2qa - i(q^2 + k^2) \sin 2qa}$$

$$T = \frac{2kq \exp(-2ika)}{2kq \cos 2qa - i(q^2 + k^2) \sin 2qa}$$

Si $E \gg V_0$ es evidentemente $2kq = 2\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2} \frac{2m(E+V_0)}{\hbar^2}} \gg q^2 - k^2 = \frac{2mV_0}{\hbar^2}$ y por lo tanto no hay practicamente reflexion.

Una situación interesante es cuando $\sin 2qa = 0$ que corresponde a $qa = \frac{m\pi}{2}$ caso en el que no hay reflexion y que nos da una energía $E = -V_0 + \frac{\hbar^2 m^2 \pi^2}{8a^2}$ es decir a energías respecto del fondo del pozo iguales a los niveles del pozo infinito.

La siguiente situación que es interesante es cuando $E < 0$: En este caso la función de onda en las regiones I y III tiene que decaer exponencialmetne (discutir) con x , i.e. $u_I(x) = C_I \exp(-\kappa x)$ y $u_{III}(x) = C_{III} \exp(-\kappa x)$ donde $\kappa^2 = \frac{2m|E|}{\hbar^2}$. Dentro del pozo sera mas conveniente en lugar de usar exponenciales usar funciones *sin* y *cos* porque sabemos que dada la simetria del problema la paridad sera buena, por lo que nos conviene usar para $u_{II}(x) = A \sin qx + B \cos qx$ donde cómo siempre $q^2 = \frac{2m(E+V_0)}{\hbar^2} = \frac{2m(V_0 - |E|)}{\hbar^2}$. De nuevo el trabajo que tenemos que hacer es usar la continuidad de la función de onda y su derivada en $x = \pm a$ lo cual nos da

$$C_I \exp(-\kappa a) = (A \cos qa - B \sin qa) \quad (A)$$

$$-\kappa C_I \exp(-\kappa a) = q(A \sin qa + B \cos qa) \quad (B)$$

$$C_{III} \exp(-\kappa a) = (A \cos qa + B \sin qa) \quad (C)$$

$$-\kappa C_{III} \exp(-\kappa a) = -q(A \sin qa - B \cos qa) \quad (D)$$

dividiendo (B) por (A) y (D) por (C) obtengo κ en función de q, A y B , i.e.

$$\kappa = q \frac{A \sin qa - B \cos qa}{A \cos qa + B \sin qa} = q \frac{A \sin qa + B \cos qa}{A \cos qa - B \sin qa}$$

La igualdad de los dos terminos implica $-AB = AB$ y por lo tanto debe ser $A = 0$ o $B = 0$, es decir que nos sale que las soluciones tienen paridad bien definida cómo habiamos imaginado.

Esta ecuación define cuales son las energías posibles (notar que cómo siempre nos entran via las condiciones de contorno, i.e. por haber exigido que solo existan fuera del pozo las soluciones que tienden a cero en el infinito). La estructura de las ecuaciones es distinta para la soluciones pares e impares.

Nos sale que para $A = 0$ (soluciones odd) es $\kappa = -q \cot qa$

$B = 0$ (soluciones even) es $\kappa = q \tan qa$

Estas ecuaciones se resuelvan numericamente. Para tener una idea grafica conviene elegir las variables en terminos de las cuales uno grafica. Es natural

usar $y = qa$ y llamar $\lambda = \frac{2mV_0a^2}{\hbar^2}$ con lo que puedo escribir $\kappa^2a^2 = \frac{2ma^2}{\hbar^2} |E| = \frac{2ma^2}{\hbar^2} [V_0 + (|E| - V_0)] = \lambda - y^2$ y por lo tanto la ecuación para el caso even nos queda

$$\frac{\sqrt{\lambda - y^2}}{y} = \tan y$$

Tienen sentido las soluciones en las $\sqrt{\lambda - y^2} \geq 0$ donde debemos recordar que λ describe al potencial (notar que lo unico que realmente importa no es la profundidad si no el producto V_0a^2)

Notar que:

1) si λ es muy grande las soluciones van a ser basicamente $y \approx (n + 1/2)\pi/2$ que nuevamente corresponden al pozo cuadrado infinito (las soluciones even)

2) A medida que λ se agranda existen mas estados ligados.

3) Por chico que sea λ existe una solución!!!

Soluciones impares: la ecuación es ahora $\frac{\sqrt{\lambda - y^2}}{y} = -\cot y$. Esto significa que habra soluciones solo si $\lambda \geq (\frac{\pi}{2})^2$ (donde la cot es negativa) i.e. si $\frac{2mV_0a^2}{\hbar^2} \geq (\frac{\pi}{2})^2$

4.3 Barrera de potencial

Vamos a estudiar solo el caso $E \leq V_0$. Dentro de la barrera la ecuación es

$$\frac{d^2u}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar}(E - V_0)u = 0 \quad \text{o sea} \quad \frac{d^2u}{dx^2} - \kappa^2u = 0 \quad \text{con} \quad \kappa = \sqrt{\frac{2m}{\hbar}(V_0 - E)}$$

$$\begin{aligned} u_I(x) &= \exp(ikx) + R \exp(-ikx) \\ u_{II}(x) &= A \exp(\kappa x) + B \exp(-\kappa x) \\ u_{III}(x) &= T \exp(ikx) \end{aligned}$$

Notar que las soluciones son las mismas que las de la barrera si hacemos el cambio $iq \rightarrow \kappa$ o sea en las expresiones que había obtenido para R y T debo cambiar $q \rightarrow -i\kappa$ Hay que tener en cuenta que $\sin ix = i \sinh x$ y $\cos ix = \cosh x$ por lo tanto

$$\begin{aligned} R &= \frac{\exp(-2ika)(\kappa^2 + k^2) \sinh \kappa a}{2ik\kappa \cosh 2\kappa a - (\kappa^2 - k^2) \sinh 2\kappa a} \\ T &= \frac{2k\kappa \exp(-2ika)}{2k\kappa \cosh 2\kappa a - i(\kappa^2 - k^2) \sinh 2\kappa a} \end{aligned}$$

y nos queda

$$|T|^2 = \frac{(2k\kappa)^2}{(2k\kappa)^2 + (\kappa^2 + k^2)^2 \sinh^2 2\kappa a}$$

y por lo tanto hay transmisión aún cuando la energía sea menor que el alto de la barrera, esto es lo que se llama efecto tunel. Cuando κa es grande es

$|T|^2 \approx \left[\frac{4k\kappa}{\kappa^2 + k^2} \right]^2 \exp(-4\kappa a)$, notar que aparte del factor previo a la exponencial que es del orden de uno es el cociente de la función de onda "convergente" entre los dos bordes de la barrera. Si tenemos dos barreras la transmisión sera el producto de las transmisiones, de tal forma que si tenemos una barrera con forma complicada podemos escribir

$$\ln |T_{total}|^2 = \sum_{\substack{\text{barreras} \\ \text{parciales}}} \ln |T_{parcial}|^2 = -2 \sum \Delta x \kappa(x) \approx -2 \int_{\text{barrera}} dx \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (V(x) - E)}$$

Este mismo resultado se obtiene haciendo las cuentas con mas cariño (WKB) y es de gran importancia para calcular transmisiones de barreras tales como la que hay en el caso nuclear donde el potencial para la transición de una partícula α tiene el aspecto del dibujo, i.e. la parte importante desde el punto de vista del tunneling es la barrera coulombiana. Lo notable es que esto ajusta muy bien la dependencia de los datos experimentales con las energías y los Z de los núcleos.

4.4 Paquetes de onda

Un paquete de onda es la superposición de ondas con momento proximo al momento medio con un cierto ancho en momentos y tambien con un cierto tamaño espacial. Una representación razonable para esto es el paquete gaussiano, i.e.

$$\psi(x) = A \exp(-(x - x_0)^2/2a^2) \exp(ip_0x/\hbar)$$

.Este paquete tiene la minima incerteza ($\Delta x \Delta p = \hbar/2$). Si normalizamos la función de onda es $|A| = \frac{1}{a\sqrt{\pi}}$ y

$$\phi(p) = \sqrt{\frac{a}{\sqrt{\pi}\hbar}} \exp[(p - p_0)^2 a^2/2\hbar^2] \exp[-i(p - p_0)x_0/\hbar]$$

con

$$\langle x \rangle = x_0; \langle p \rangle = p_0; (\Delta x)^2 = a^2/2; (\Delta p)^2 = \hbar^2/2a^2$$

¿Que pasa con la dependencia temporal? Sabemos que para una onda plana es $\psi(x, t) = A \exp[ipx/\hbar] \exp\left[-\frac{ip^2t}{2m\hbar}\right]$ de tal forma que cuando superponemos ondas planas nos dara

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \phi(p) \exp[ipx/\hbar] \exp\left[-\frac{ip^2t}{2m\hbar}\right] dp$$

de tal forma que a $t = 0$ nos da el paquete gaussiano. Esta integral se hace cómo siempre completando cuadrados en la exponencial y el resultado final, que es lo que nos interesa nos da

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{\sqrt{\pi}(a + \frac{i\hbar t}{ma})}} \exp\left[i\left(\frac{p_0x}{\hbar} - \frac{p_0^2t}{2m\hbar}\right)\right] \exp\left[-\frac{(x - x_0 - p_0t/m)^2(1 - \frac{i\hbar t}{ma})}{2\left(a^2 + \left[\frac{\hbar t}{ma}\right]^2\right)}\right]$$

es decir

a) básicamente nos da una gaussiana cuyo centro se mueve con velocidad uniforme

b) El ancho de la gaussiana va cambiando con el tiempo, pero es interesante para entender que es lo que pasa evaluar el cambio del ancho, para lo cual hay que hacer números. Tenemos que dar valores típicos para a por ejemplo. En un acelerador tipo Fermi Lab. el ancho de los pulsos es del orden de un metro i.e. $a \approx 1m$. Supongamos que la partícula que estamos mirando son electrones ($mc^2 \approx 1000MeV$) por lo tanto

$$\frac{\hbar}{ma} = \frac{\hbar c}{mc^2 \frac{a}{c}} \approx \frac{200MeV fm}{1000MeV * 10^{15} fm} 3 * 10^{23} fm/sg = 6 * 10^7 fm/seg$$

luego para tiempos del orden de $10^8 seg$ el ensanchamiento llega a ser del orden de $a!!!$ Notar que en general el tiempo que hay que esperar para que se produzca ese ensanchamiento es

$$ct \approx \frac{mca^2}{\hbar} = \frac{a^2}{400fm}$$

4.5 La partícula libre en tres dimensiones

La ecuación de Schroedinger será ahora $-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 u - Eu = 0$. La forma más simple de resolverlo es en cartesianas por lo que ensayamos para $x(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z)$ y llamando $K^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$ y separando variables obtenemos

$$\frac{1}{X} \frac{dX}{dx^2} = -\alpha^2; \frac{1}{Y} \frac{dY}{dy^2} = -\beta^2; \frac{1}{Z} \frac{dZ}{dz^2} = -\gamma^2; \alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = K^2$$

que tienen como soluciones $X(x) = A \exp(i\alpha x) + B \exp(-i\alpha x)$; etc. Si defino $K = \alpha \hat{i} + \beta \hat{j} + \gamma \hat{k}$ podemos escribir la solución como $u = A \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) + B \exp(-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r})$ es decir como suma de ondas planas con vector de propagación \mathbf{K} y con momento $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{K}$. De aquí en más los coeficientes estarán determinados por las condiciones de contorno. Por ejemplo si queremos encontrar las soluciones para una partícula libre en una caja infinita de tamaño a, b y c las soluciones serán del tipo (nos conviene por simplicidad hacer que la caja vaya desde cero hasta a, b o c con lo que se simplifica la condición de contorno $u(\text{borde de la caja})=0$)

$$u(r) = A \sin \frac{l\pi x}{a} \sin \frac{m\pi y}{b} \sin \frac{n\pi z}{c}$$

y tendrá energía $E_{lmn} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left[\frac{l^2}{a^2} + \frac{m^2}{b^2} + \frac{n^2}{c^2} \right]$

5 La ecuación de Schroedinger en tres dimensiones

El hamiltoniano que vamos a dedicarnos es

$$H = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + V(x, y, z) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(x, y, z) \quad \text{con } \mathbf{p} = -i\hbar\nabla$$

Para dos partículas en intracción el hamiltoniano será $H = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m_2} + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$. Si el potencial solo depende de la distancia entre las partículas será $V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = V(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$. Para escribir el hamiltoniano en termino de las variables apropiadas conviene definir la coordenada (y momentos) del centro de masa y relativa de la misma forma que lo haciamos en mecánica clásica, i.e.

$$\mathbf{P} = \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2, \mathbf{R} = \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{m_1 + m_2}; \mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2, \mathbf{p} = \frac{m_2 \mathbf{p}_1 - m_1 \mathbf{p}_2}{m_1 + m_2}$$

Esto significa que $\mathbf{p}_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \mathbf{P} + \mathbf{p}$ y $\mathbf{p}_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \mathbf{P} - \mathbf{p}$ de tal forma que la energía cinética nos queda ($M = m_1 + m_2$;

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

$$\frac{\mathbf{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m_2} = \frac{\mathbf{P}^2}{2M} + \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu}$$

de tal forma que la ecuación de Schroedinger se puede escribir cómo $\left[\frac{\mathbf{P}^2}{2M} + \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} + V(\mathbf{r}) \right] \chi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E \chi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$. Para resolver esta ecuación notamos que podemos usar el metodo de separación de variables, i.e. $\chi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \varphi_{CM}(\mathbf{R}) \psi(\mathbf{r})$ donde $\varphi(\mathbf{R})$ debe satisfacer $\frac{\mathbf{P}^2}{2M} \varphi_{CM}(\mathbf{R}) = E_{CM} \varphi_{CM}(\mathbf{R})$; $\left[\frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E_{rel} \psi(\mathbf{r})$ y $E_{CM} + E_{rel} = E$. El primer problema es escribir los operadores diferenciales relacionados con \mathbf{p} y \mathbf{P} . Para eso nos ayuda verificar que $[r_i, p_j] = i\hbar \delta_{ij}$ y $[R_i, P_j] = i\hbar \delta_{ij}$ de tal forma que podemos usar las expresiones habituales para los momentos, i.e. $p_k = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_k}$. Esto hace que la función de onda del centro de masa sea directamente las soluciones de la partícula libre, i.e. $\varphi_{CM}(\mathbf{R}) = \exp(i\mathbf{P} \cdot \mathbf{R}/\hbar)$ y para la coordenada relativa nos queda el laplaciano con la masa reducida. El laplaciano lo podemos escribir en las coordenadas que nos resulte mas cómodo. En particular si el potencial tiene las propiedades que supusimos (i.e. que solo depende del modulo de la distancia entre las dos partículas) es particularmente conveniente escribirlo en esfericas.

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]$$

Sabemos clásicamente que el momento angular es un operador relevante, por lo que nos convendría mirar que aspecto tiene cuando cuantificamos. Es

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \wedge \mathbf{p} = -i\hbar \begin{vmatrix} \hat{i} & \hat{j} & \hat{k} \\ x & y & z \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \end{vmatrix}$$

donde hay que recordar que los operadores $\frac{\partial}{\partial x_i}$ van siempre a la derecha. Hay dos tipos de cosas que nos interesan: por un lado calcular \mathbf{L}^2 , por otro lado calcular los conmutadores entre los operadores L_k . Empecemos por \mathbf{L}^2 . Es cuestion de evaluarlo explicitamente y uno encuentra que

$$\begin{aligned}\mathbf{L}^2 &= (\mathbf{r} \wedge \mathbf{p})^2 = -\hbar^2 \left[x^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + y^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + z^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \right. \\ &\quad \left. - 2xy \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} - 2xz \frac{\partial^2}{\partial x \partial z} - 2zy \frac{\partial^2}{\partial z \partial y} - 2\mathbf{r} \bullet \nabla \right] \\ (\mathbf{r} \bullet \mathbf{p})^2 &= -\hbar^2 \left[x^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} + y^2 \frac{\partial^2}{\partial y^2} + z^2 \frac{\partial^2}{\partial z^2} + 2xy \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} + 2xz \frac{\partial^2}{\partial x \partial z} + 2zy \frac{\partial^2}{\partial z \partial y} + \mathbf{r} \bullet \nabla \right]\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\mathbf{L}^2 + (\mathbf{r} \bullet \mathbf{p})^2 &= -\hbar^2 r^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \hbar^2 \mathbf{x} \bullet \nabla = r^2 \mathbf{p}^2 + i\hbar \mathbf{r} \bullet \mathbf{p} \implies \\ \mathbf{p}^2 &= \frac{1}{r^2} \left[\mathbf{L}^2 + (\mathbf{r} \bullet \mathbf{p})^2 - i\hbar \mathbf{r} \bullet \mathbf{p} \right]\end{aligned}$$

Notemos que $\mathbf{r} \bullet \mathbf{p} = -i\hbar r \frac{\partial}{\partial r}$ por lo que podemos escribir

$$\mathbf{p}^2 = \frac{1}{r^2} \left[\mathbf{L}^2 - \hbar^2 \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right)^2 - \hbar^2 r \frac{\partial}{\partial r} \right] = \frac{\mathbf{L}^2}{r^2} - \hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right)$$

lo cual nos a en forma simple(?) la expresión diferencial para el cuadrado del moemntno angular, i.e.

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

por lo que el hamiltoniano se puede escribir cómo

$$\begin{aligned}H\psi = E_{rel}\psi &= \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta + V(r) \right) \psi \implies \\ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial r} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) \psi + \left(\frac{\mathbf{L}^2}{2\mu r^2} + V(r) - E \right) \psi &= 0\end{aligned}$$

o para ponerlo en la forma standard

$$\left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial r} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) \psi(\mathbf{r}) - \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(V(r) + \frac{\mathbf{L}^2}{2\mu r^2} - E \right) \psi(\mathbf{r}) = 0$$

Para resolver esta ecuación tenemos que utiliza el metodo de separación de variables lo cual significa que usamos para $\psi(\mathbf{r}) = AR(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$ lo cual nos da tres ecuaciones

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} + m^2\Phi = 0$$

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right] \Theta = 0$$

$$\left(\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} \right) - \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} - E \right) R = 0$$

Noten que esto significa que

$$\mathbf{L}^2 \Theta(\theta) \Phi(\varphi) = \hbar^2 l(l+1) \Theta(\theta) \Phi(\varphi)$$

Tenemos que empezar a encontrar las soluciones de estas ecuaciones. La primera tiene una solución simple. Es $\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp \pm im\varphi$ donde m deberá ser entero para que la función sea univaluada. Notar que estas funciones son ortogonales, i.e. $\int_0^{2\pi} \Phi_m(\varphi) \Phi_n(\varphi) d\varphi = \delta_{mn}$. Vamos ahora por la segunda ecuación. Lo que vamos a hacer es ponerla en la forma standard que tiene solución conocida, para lo cual hay que hacer el cambio de variables $\mu = \cos \theta$ luego $\frac{d}{d\theta} = \frac{d}{d\mu} \frac{d\mu}{d\theta} = -\sin \theta \frac{d}{d\mu} \implies \frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} = \frac{d}{d\mu} (1 - \mu^2) \frac{d\Theta}{d\mu}$ o sea

$$\frac{d}{d\mu} (1 - \mu^2) \frac{d\Theta}{d\mu} + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{1 - \mu^2} \right] \Theta = 0$$

Esta es la ecuación que define los polinomios asociados de Legendre $P_l^m(\theta)$ (debe ser $m \leq l$) que son conocidos y para que estén correctamente definidos l debe ser entero. No vamos a mirar sus relaciones de recurrencia, etc. sino simplemente ver cuáles son los más simples. La $\Theta_{lm} = N_{lm} P_l^m(\theta)$ debe estar normalizada a uno si se usa el diferencial de volumen que corresponde, i.e.

$$\int_0^\pi N_{lm} N_{km} P_l^m P_k^m \sin \theta d\theta = \delta_{lk}$$

Las funciones para los valores mas chicos de lm son las siguientes

$$\begin{aligned}
\Theta_{00} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \\
\Theta_{10} &= \frac{\sqrt{6}}{2} \cos \theta \\
\Theta_{11} &= \frac{\sqrt{3}}{2} \sin \theta \\
\Theta_{20} &= \frac{\sqrt{10}}{4} (3 \cos^2 \theta - 1) \\
\Theta_{21} &= \frac{\sqrt{15}}{2} \sin \theta \cos \theta \\
\Theta_{22} &= \frac{\sqrt{15}}{4} \sin^2 \theta \\
\Theta_{30} &= \frac{3\sqrt{14}}{4} \left(\frac{5}{3} \cos^3 \theta - \cos \theta \right) \\
\Theta_{31} &= \frac{\sqrt{42}}{8} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1) \\
\Theta_{31} &= \frac{\sqrt{105}}{4} \sin^2 \theta \cos \theta \\
\Theta_{33} &= \frac{\sqrt{70}}{8} \sin^3 \theta
\end{aligned}$$

Vamos a definir los armonicos esfericos cómo $Y_{lm}(\theta, \varphi) = \Theta_{lm} \Phi_m(\varphi) = \frac{N_{lm}}{\sqrt{2\pi}} P_l^{|m|}(\theta) \exp(im\varphi)$

Es importante notar

- a) que los armonicos esfericos estan definidos para m positivos y negativos
- b) que uno podria haber usado una fase diferente, por ejemplo $(-1)^m$ por la que use ahora es mas comun, o la exigencia que $Y_{lm}^* = (-1)^{l-m} Y_{lm}$, recordar que la elección de las fases de los distintos autoestados es arbitraria

c) Se puede evaluar en general $\frac{N_{lm}}{\sqrt{2\pi}}$ y da $\frac{N_{lm}}{\sqrt{2\pi}} = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}}$

d) Es importante tener en mente que $\mathbf{L}^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}(\theta, \varphi)$ y Podemos escribir las distintas componenstes de \mathbf{L} en coordenadas esfericas para lo cual tenemos que hacer el pasaje a esfericas con cariño. Es

$$\begin{aligned}
x &= r \sin \theta \cos \varphi \implies dx = \sin \theta \cos \varphi dr + r \cos \theta \cos \varphi d\theta - r \sin \theta \sin \varphi d\varphi \\
y &= r \sin \theta \sin \varphi \implies dy = \sin \theta \sin \varphi dr + r \cos \theta \sin \varphi d\theta + r \sin \theta \cos \varphi d\varphi \\
z &= r \cos \theta \implies dz = \cos \theta dr - r \sin \theta d\theta
\end{aligned}$$

que la podemos invertir a

$$\begin{aligned}
dr &= \sin \theta \cos \varphi dx + \sin \theta \sin \varphi dy + \cos \theta dz \\
d\theta &= \frac{\cos \theta \cos \varphi dx + \cos \theta \sin \varphi dy - \sin \theta dz}{r} \\
d\varphi &= \frac{-\sin \varphi dx + \cos \varphi dy}{r \sin \theta}
\end{aligned}$$

con lo podemos calcular

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial x} &= \sin\theta \cos\varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos\theta \cos\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{\sin\varphi}{r \sin\theta} \frac{\partial}{\partial\varphi} \\ \frac{\partial}{\partial y} &= \sin\theta \sin\varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos\theta \sin\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\cos\varphi}{r \sin\theta} \frac{\partial}{\partial\varphi} \\ \frac{\partial}{\partial z} &= \cos\theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin\theta}{r} \frac{\partial}{\partial\varphi}\end{aligned}$$

Podemos ahora evaluar $L_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial\varphi}$. Un resultado muy importante es que $L_z Y_{lm}(\theta, \varphi) = m\hbar Y_{lm}(\theta, \varphi)$

En lugar de calcular L_x y L_y vamos a ver que resulta más cómodo usar $L_{\pm} = L_x \pm iL_y$. Podemos encontrarlos como operadores diferenciales y se obtiene

$$L_{\pm} = \hbar \exp(\pm im\varphi) \left[\pm \frac{\partial}{\partial\theta} + i \cot\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right]$$

Hay varias relaciones que son importantes entre estos operadores. Es $L_+ L_- = (L_x + iL_y)(L_x - iL_y) = L_x^2 + L_y^2 - i[L_x, L_y]$

Tenemos que calcular primero los conmutadores de estos operadores.

$$[L_x, L_y] = [yp_z - zp_y, zp_x - xp_z] = y[p_z, z]p_x + p_y[z, p_z]x = -i\hbar[yp_x - p_yx] = 2\hbar L_z$$

y las mismas en forma cíclica, i.e. $[L_y, L_z] = i\hbar L_x$; $[L_z, L_x] = i\hbar L_y$. De aquí también sacamos que $[L_+, L_-] = 2\hbar L_z$ y $[L_{\pm}, L_z] = \mp\hbar L_{\pm}$

Notar que $[L_z, \mathbf{L}^2] = [L_z, L_y^2 + L_x^2] = [L_z, L_y^2] + [L_z, L_x^2] = L_x[L_z, L_x] + [L_z, L_x]L_x + L_y[L_z, L_y] + [L_z, L_y]L_y = i\hbar L_x L_y + i\hbar L_y L_x - i\hbar L_y L_x - i\hbar L_x L_y = 0!!!$ cómo debía ser dado que hemos encontrado autofunciones simultáneas de los dos operadores (las Y_{lm}). Es importante notar que del hecho que \mathbf{L}^2 conmuta con todos los L_k conmutará con L_{\pm} .

Esto nos da como resultado importante que

$$\mathbf{L}^2 L_{\pm} Y_{lm} = L_{\pm} \mathbf{L}^2 Y_{lm} = \hbar^2 l(l+1) L_{\pm} Y_{lm}$$

de tal forma que $L_{\pm} Y_{lm}$ son también autofunciones de \mathbf{L}^2 caracterizadas por el mismo valor l . Por otro lado

$$L_z L_{\pm} Y_{lm} = L_{\pm} L_z Y_{lm} + [L_z, L_{\pm}] Y_{lm} = m\hbar L_{\pm} Y_{lm} \pm \hbar L_{\pm} Y_{lm} = (m \pm 1)\hbar L_{\pm} Y_{lm}$$

lo cual significa que son autofunciones de L_z cambiando el valor de m en uno!!! Es un nuevo caso de operadores de bajada (L_-) y subida (L_+), cómo los que habíamos encontrado en el oscilador armónico. Esto nos asegura que $L_{\pm} Y_{lm} = C_{\pm}(l, m) Y_{l, m \pm 1}$ y vamos a tratar de calcular esos coeficientes. Primero notamos que $\mathbf{L} Y_{lm}$ es un vector de nuestro espacio vectorial y recordando que \mathbf{L} es hermitiano vemos que $\int \int Y_{lm}^* \mathbf{L}^2 Y_{lm} d\Omega = \hbar^2 l(l+1)$ pero por otro lado es la norma de ese estado y debe ser mayor que cero luego l debe ser positivo. También deberán ser positivos por la misma razón $\int \int Y_{lm}^* L_{\pm} L_{\mp} Y_{lm} d\Omega = \mathcal{A}$ (usando o

los dos de arriba o los dos de abajo). Podemos escribir $L_+L_- = L_x^2 + L_y^2 + \hbar L_z$ y $L_-L_+ = L_x^2 + L_y^2 - \hbar L_z$ por lo tanto $L_{\pm}L_{\mp} = \mathbf{L}^2 - L_z^2 \pm \hbar L_z$. Esto nos permite escribir la integral $\mathcal{A} = \hbar^2 [l(l+1) - m^2 \pm m] > 0$ lo cual significa que $|m| < l$ donde recordemos que l debe ser positivo. Tienen que existir un $m_{\min imo}$ tal que $L_-Y_{lm_{\min imo}} = 0$ porque si no se satisface la condición $|m| < l$. Usando la expresión para L^2 obtengo que

$$l(l+1) = m_{\min imo}^2 - m_{\min imo}$$

Por otro lado debe haber un m máximo porque actuando con L_+ lo hago subir. De pedir que $L_+Y_{lm_{\max imo}} = 0$ sacó

$$l(l+1) = m_{\max imo}^2 + m_{\max imo}$$

La solución de estas ecuaciones es $m_{\min imo} = -l$ y $m_{\max imo} = l$ por lo que m toma todos los valores enteros entre $-l$ y $+l$. Podemos ahora calcular los $C_{\pm}(l, m)$. Es

$$|C_{\pm}(l, m)|^2 \int Y_{lm_{\pm 1}}^* Y_{lm_{\pm 1}} d\Omega = \int Y_{lm}^* L_{\mp} L_{\pm} Y_{lm} d\Omega = \hbar^2 [l(l+1) - m(m \pm 1)]$$

y por lo tanto elegimos las fases de tal forma que

$$C_{\pm}(l, m) = \hbar \sqrt{[l(l+1) - m(m \pm 1)]}$$

6 Atomo de un solo electrón

Vamos a considerar ahora el caso de un átomo de un solo electrón. Esto significa que en la ecuación radial tenemos que usar $V(r) = -\frac{Ze^2}{r}$ (recordar que $e^2 = 14.4eV\text{\AA}$) y la ecuación radial se escribe

$$\left(\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(\frac{Ze^2}{r} - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} + E_n \right) R = 0$$

Sustituimos $\chi(r) = rR(r)$ y en ese caso la parte en derivadas se transforma en

$$\left(\frac{d^2 \chi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\chi}{dr} \right) = \frac{1}{r} \frac{d^2 \chi}{dr^2}$$

con lo que nos queda cómo ecuación de Schroedinger

$$\frac{d^2 \chi}{dr^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(\frac{Ze^2}{r} - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} + E_n \right) \chi = 0$$

es lo mismo que un problema unidimensional con un potencial $V(r) = -\frac{Ze^2}{r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}$ si $r > 0$ $V(r) = \infty$ si $r < 0$.

Usamos la misma receta que la del oscilador armonico, i.e.

- a) adimensionalizamos apropiadamente
- b) extraemos la solución asintótica
- c) probamos con una serie de potencias.
- a) Usamos $\rho = \alpha_n r$ por lo tanto $\frac{d}{dr} = \alpha_n \frac{d}{d\rho}$ y la ecuación nos queda

$$\frac{d^2\chi}{d\rho^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2\alpha_n^2} \left(\frac{Ze^2}{r/\alpha_n} - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} + E_n \right) \chi = 0$$

Nos conviene definir $\alpha_n^2 = -\frac{8mE_n}{\hbar^2}$ y $\lambda_n = \frac{2\mu Ze^2}{\hbar^2\alpha_n} = \frac{Ze^2}{\hbar} \sqrt{-\frac{\mu}{2E_n}}$ con lo que la ecuación diferencial queda

$$\frac{d^2\chi}{d\rho^2} + \left(\frac{\lambda_n}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} - \frac{1}{4} \right) \chi = 0$$

Para valores grandes de ρ ($\rho \rightarrow \infty$) queda $\frac{d^2\chi}{d\rho^2} - \frac{1}{4}\chi = 0$ de tal forma que $\chi_{asintótico} = A \exp \rho/2 + B \exp(-\rho/2)$. Con el mismo argumento de siempre desconsideramos la solución divergente de tal forma que $\chi(\rho) = F(\rho) \exp(-\rho/2)$. Es interesante notar que esta solución tiende a cero asintóticamente en forma similar a la del pozo finito cuadrado (o la de cualquier potencial que se anule después de un cierto radio) porque es del tipo $\exp(-\sqrt{-\frac{2mE_n}{\hbar^2}} r)$. Para encontrar $F(\rho)$ conviene aislar también el comportamiento del origen. Para $\rho \rightarrow 0$ domina el término centrífugo y la ecuación nos queda $\frac{d^2\chi}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\chi = 0$ que tiene como soluciones $\chi(\rho) = A\rho^\alpha$ con $\alpha = l+1$ o $\alpha = -l$. Las soluciones con $\alpha = -l$ dan una probabilidad infinita en el origen (si $l > 0$) o diverge en el origen. Ponemos entonces $\chi(\rho) = A\rho^{l+1} \exp(-\rho/2)G(\rho)$ y ensayo para $G(\rho)$ una serie. La ecuación diferencial para G la saco de

$$\chi' = (l+1)\rho^l \exp(-\rho/2)G - \frac{1}{2}\rho^{l+1} \exp(-\rho/2)G + \rho^{l+1} \exp(-\rho/2)G'$$

$$\begin{aligned} \chi'' &= l(l+1)\rho^{l-1} \exp(-\rho/2)G - \frac{1}{2}(l+1)\rho^l \exp(-\rho/2)G + (l+1)\rho^l \exp(-\rho/2)G' \\ &\quad - \frac{(l+1)}{2}\rho^l \exp(-\rho/2)G + \frac{1}{4}\rho^{l+1} \exp(-\rho/2)G - \frac{1}{2}\rho^{l+1} \exp(-\rho/2)G' + (l+1)\rho^l \exp(-\rho/2)G' \\ &\quad - \frac{1}{2}\rho^{l+1} \exp(-\rho/2)G' + \rho^{l+1} \exp(-\rho/2)G'' \\ &= G'' [\rho^{l+1} \exp(-\rho/2)] + G' \rho^{l+1} \exp(-\rho/2) \left[-1 + \frac{2(l+1)}{\rho} \right] + \rho^{l+1} \exp(-\rho/2)G * \\ &\quad \left[\frac{1}{4} - \frac{l+1}{2\rho} - \frac{1}{2\rho}(l+1) + \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] \end{aligned}$$

A esto tengo que sumarle $\left(\frac{\lambda_n}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} - \frac{1}{4} \right) \rho^{l+1} \exp(-\rho/2)G(\rho)$ con lo que obtengo

$$G'' + G' \left[\frac{2(l+1)}{\rho} - 1 \right] + G \left[\frac{\lambda_n - (l+1)}{\rho} \right] = 0$$

Sustituimos ahora $G(\rho) = \sum_n a_n \rho^n$ lo cual me da la relación de recurrencia

$$\begin{aligned} 0 &= \sum_n a_n n(n-1)\rho^{n-2} + \sum_n a_n n \rho^{n-1} \left[\frac{2(l+1)}{\rho} - 1 \right] + \sum_n a_n \rho^{n-1} (\lambda_n - (l+1)) \\ &= \sum_{n=0} \{ [n+2(l+1)](n+1)a_{n+1} + [\lambda_n - n - l - 1]a_n \} \rho^{n-1} \end{aligned}$$

y por lo tanto

$$a_{n+1} = -\frac{[\lambda_n - n - l - 1]}{(n+1)(n+2(l+1))} a_n$$

Si la serie no corta los a_n estan asociados con la exponencial (es $a_{n+1} \approx \frac{1}{n+1} a_n$) y por lo tanto la solución seria divergente en el infinito. Debera ser entonces para un n_r caracteristico $\lambda_n = n_r + l + 1 = n$ (entero)

Dado que $\lambda_n = \frac{Ze^2}{\hbar} \sqrt{-\frac{\mu}{2E_n}}$ las energías estaran dadas por

$$E_n = -\frac{Z^2 e^4 \mu}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{1}{2} \mu c^2 \frac{(Z\alpha)^2}{n^2} \quad \text{si } \alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137} \text{ la constante de estructura fina}$$

que desde el punto de vista de la energía es lo mismo que habiamos obtenido con el modelo de Bohr pero ahora la física es bastante distinta. Es conveniente, para tener claros los ordenes de magnitud recuperar de α_n el radio de Bohr (era $a_0 = \frac{\hbar^2 c^2}{m_e e^2}$) por lo cual $\alpha_n = \frac{2Z}{a_0(1+m_e/M_n)} \frac{1}{n} = \frac{2Z}{a_0} \frac{1}{n}$

Estos polinomios que hemos obtenido son los llamados polinomios asociados de Laguerre que satisfacen la ec. diferencial

$$\frac{d^2 L_j^k}{d\rho^2} + \left(\frac{k+1}{\rho} - 1 \right) \frac{dL_j^k}{d\rho} + \frac{(j-k)}{\rho} L_j^k = 0 \quad \text{i.e. } k = 2l+1 \quad \text{y } j = n+l$$

En terminos de los polinomios asociados de Laguerre la función de onda radial del problema unidimensional equivalente sera entonces (ojo que hice un pequeño cambio en la relación entre las dos funciones)

$$\chi_{nl}(\rho) = \rho R_{nl}(\rho) = A_{nl} \rho^{l+1} L_{n+l}^{2l+1}(\rho) \exp(-\rho/2)$$

con

$$A_{nl} = \sqrt{\alpha_n^3 \frac{(n-l-1)!}{2n [(n+1)!]^3}}$$

Mostrar el aspecto de las funciones de onda para los casos mas simples y dar una idea de cómo son los polinomios asociados de Legendre para tener una idea de cómo son las funciones de onda angulares.

Dadas las funciones de onda se pueden calcular los valores de expectación $\langle r^k \rangle = \int_0^\infty r^{k+2} |R_{nl}(r)|^2 dr$. Es conveniente tener a mano los valores para k chico. Estos dan

$$\langle r \rangle = \frac{a_0'}{2Z} [3n^2 - l(l+1)] \quad ; \quad \langle r^2 \rangle = \frac{a_0'^2}{2Z^2} n^2 [5n^2 + 1 - 3l(l+1)]$$

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \frac{Z}{a_0 n^2} \quad ; \quad \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle = \frac{Z^2}{a_0^2 n^3 (l + 1/2)}$$

Tenemos que ponernos ahora a mirar con un poco de cariño cuales son los estados que hemos sacado. Es habitual llamar al n de $\lambda_n = n$ el número cuantico principal, es el que nos da información de cuanto vale la energía. Nosotros encontramos que $\lambda_n = n = n_r + l + 1$ donde n_r tiene que ver con la potencia mas alta del polinomio. A n_r se lo llama el número cuántico principal, y ya vimos que l esta asociado con el momento angular. Todos los estados que tengan $n_r + l$ constante (con $n_r + l$ enteros positivos) tendran la misma energía!! Hagamos una pequeña tabla que nos ilustre que estados estan degenerados

n=1 El unico estado es $n_r = 0, l = 0$.

n=2 Hay dos estados; $n_r = 0; l = 1$ y $n_r = 1; l = 0$

n=3 Hay tres estados $n_r = 0; l = 2; n_r = 1; l = 1; n_r = 2; l = 0$

Se ve que en general va a haber n estados con l llenando desde cero a $(n-1)$ (y n llenando desde n-1 hasta cero)

Es conveniente conocer la nomenclatura espectroscopica para las distintas orbitas; se le asigna una letra a cada momento angular (s para $l=0$, p para $l=1$, d para $l=2$, f para $l=3$ y de ahí en mas se sigue el alfabeto) y se agrega delante el n. Por ejemplo el estado fundamental en esta jerga es el 1s, los dos primeros estados excitados (que estan degenerados) son el 2s y el 2p, los tres estados siguientes son el 3s, 3p y 3d; etc.

6.1 Ecuación radial en general

Vamos a considerar ahora la ecuación radial en un caso general, suponiendo que $r^2 V(r) \rightarrow 0$ si $r \rightarrow 0$. Es decir potenciales que no sean demasiado singulares (para potenciales mas singulares hay problemas porque el estado fundamental tiene energía $-\infty$). La ecuación ya la discutimos antes, las soluciones angulares no dependen del potencial y la ecuación radial nos queda

$$\frac{d^2 \chi_{nl}}{dr^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E_{nl} - V(r) - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} \right) \chi_{nl} = 0$$

Dado que R_{nl} debe ser finita en el origen sera $\chi_{nl}(0) = 0$. En general conviene aislar el comportamiento en el origen (que esta determinado por el termino centrifugo) por lo que podremos poner en general $\chi_{nl}(r) = r^{l+1} G_{nl}(r)$ donde la G_{nl} satisface $\chi' = (l+1)r^l G + r^{l+1} G'$; $\chi'' = l(l+1)r^{l-1} G + 2(l+1)r^l G' + r^{l+1} G''$

$$\frac{d^2 G_{nl}}{dr^2} + \frac{2(l+1)}{r} \frac{dG_{nl}}{dr} + \frac{2\mu}{\hbar^2} (E_{nl} - V(r)) G_{nl} = 0$$

y para $r \rightarrow \infty$ si el potencial va a cero el comportamiento asintotico sera del tipo $G_{nl}(r) \rightarrow \exp \left[-\sqrt{\frac{2mE_{nl}}{\hbar^2}} r \right]$ y si el potencial no va a cero en infinito tenemos que aislar el comportamiento asintotico allí

6.2 Oscilador armonico en tres dimensiones

Para el oscilador armonico en tres dimensiones tenemos que empezar adimensionalizando. El potencial vale $V(r) = \frac{k}{2}r^2$ y debemos definir cómo en el caso de una dimensión $\rho = r/b$ con $b^4 = \frac{\hbar^2}{k\mu}$ y recordar que $\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ por lo que la ecuación nos queda

$$\begin{aligned} & \frac{d^2 G_{nl}}{d\rho^2} + \frac{2(l+1)}{\rho} \frac{dG_{nl}}{d\rho} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(b^2 E_{nl} - \frac{k}{2} b^4 \rho^2 \right) G_{nl} \\ &= \frac{d^2 G_{nl}}{d\rho^2} + \frac{2(l+1)}{\rho} \frac{dG_{nl}}{d\rho} + \left(\frac{2E_{nl}}{\hbar\omega} - \rho^2 \right) G_{nl} = 0 \end{aligned}$$

Para $\rho \rightarrow \infty$ la ecuación que nos queda es $\frac{d^2 G_{nl}}{d\rho^2} - \rho^2 G_{nl} = 0$ que es la misma

que en una dimensión de tal forma que $G_{nl}^{\text{sin } totico}(\rho) \propto \exp(-\rho^2/2)$. Tenemos entonces que $R_{nl}(\rho) = \rho^l \exp(-\rho^2/2) F_{nl}(\rho)$ donde tendremos que encontrar la ecuación que satisface $F_{nl}(\rho)$

$$\begin{aligned} G'_{nl} &= -\rho \exp(-\rho^2/2) F_{nl} + \exp(-\rho^2/2) F'_{nl} \\ G''_{nl} &= -\exp(-\rho^2/2) F_{nl} + \rho^2 \exp(-\rho^2/2) F_{nl} - 2\rho \exp(-\rho^2/2) F'_{nl} + \exp(-\rho^2/2) F''_{nl} \end{aligned}$$

Reemplazando en la ecuación diferencial original nos queda

$$\left[F''_{nl} + F'_{nl} \left(-2\rho + \frac{2(l+1)}{\rho} \right) + F_{nl} \left(-1 - 2(l+1) + \frac{2E_{nl}}{\hbar\omega} \right) \right] \exp(-\rho^2/2) = 0$$

si ahora hago el cambio de variables $\xi = \rho^2$ es $\frac{dF}{d\rho} = \frac{d\xi}{d\rho} \frac{dF}{d\xi} = 2\rho F'$ y $\frac{d^2 F}{d\rho^2} = 2F'' + 2\rho * 2\rho F'' = 4\xi F'' + 2F'$ por lo que la ecuación nos queda

$$\begin{aligned} 4\xi F''_{nl} + 2F'_{nl} + 2F'_{nl}(-2\xi + 2(l+1)) + F_{nl} \left(-1 - 2(l+1) + \frac{2E_{nl}}{\hbar\omega} \right) &= 0 \implies \\ F''_{nl} + F'_{nl} \left(-1 + \frac{(l+3/2)}{\xi} \right) + F_{nl} \frac{\left(\frac{E_{nl}}{\hbar\omega} - (l+3/2) \right)}{2\xi} &= 0 \end{aligned}$$

Podemos comparar esta ecuación con Laguerre suponiendo que $E_{nl} = \hbar\omega(N + 3/2)$ con $N = 2n + l$

$$\frac{d^2 L_j^k}{d\rho^2} + \left(\frac{k+1}{\rho} - 1 \right) \frac{dL_j^k}{d\rho} + \frac{(j-k)}{\rho} L_j^k = 0 \quad \text{i.e. } k = l + \frac{1}{2} \quad \text{y } j-k = n \quad \text{luego } j = n+l+1/2$$

con lo que podemos escribir

$$R_{nl}(\xi) = N_{nl} \xi^{l/2} \exp(-\xi/2) L_{n+l+1/2}^{l+1/2}(\xi)$$

La forma explicita de los polinomios asociados de Laguerre es

$$L_j^k(x) = (-1)^k \frac{\Gamma(j+1)}{\Gamma(j-k+1)} \left[x^{j-k} - \frac{j(j-k)}{1!} x^{j-k-1} + \frac{j(j-1)(j-k)(j-k-1)}{2!} x^{j-k-2} + \dots \right]$$

y las propiedades que son utiles para la normalización y evaluación de elementos de matriz son

$$\int_0^\infty x^k \exp(-x) [L_j^k(x)]^2 dx = \frac{\Gamma^3(j+1)}{\Gamma(j-k+1)} ;$$

$$\int_0^\infty x^p \exp(-x) L_m^{p-\mu}(x) L_n^{p-\nu}(x) dx = (-1)^{m+n} \Gamma(m+1) \Gamma(n+1) \mu! \nu! *$$

$$\sum_\sigma \frac{\Gamma(p+\sigma+1)}{\sigma!(m+\mu-p-\sigma)!(n+\nu-p-\sigma)!(\sigma-m+p)!(\sigma-n+p)!}$$

donde $m-p+\mu, n-p+\nu, \mu, \nu$ son enteros o cero y σ toma todos los valores enteros tales que los argumentos de los factoriales sean positivos o cero. (si esos requerimientos no se pueden cumplir la integral vale cero).

6.3 Oscilador armonico en d dimensiones

Una disgrección interesante. Para el oscilador de dimensión d hay dos cambios:

a) la parte radial del laplaciano cambia. En d dimensiones la parte radial es $\frac{1}{r^{(d-1)}} \frac{d}{dr} r^{(d-1)} \frac{d}{dr}$

b) la constante de separación de la parte angular se vuelve $\lambda(\lambda+d-2)$

La ecuación se puede escribir cómo (una vez que sacamos el comportamiento asintotico en cero e infinito y pasamos a la variable $\xi = r^2$)

$$G'' + G' \left\{ \frac{2\lambda+d}{2\xi} - 1 \right\} + G \frac{\left\{ \frac{E}{2\hbar\omega} - \frac{2\lambda+d}{4} \right\}}{\xi} = 0$$

que sera la ecuación de Laguerre si $E = \hbar\omega(N+d/2)$ en cuyo caso $k = \lambda+d/2-1$ y $j-k = \frac{N}{2} - \frac{\lambda}{2}$ Si uso que $N = 2n + \lambda$ me da pra $j = n+k = n + \lambda + d/2 - 1$

Las soluciones son en ese caso

$$R_{n\lambda}(\rho) = A_{n\lambda} \rho^\lambda L_{n+\lambda+d/2-1}^{\lambda+\frac{d-2}{2}}(\rho^2) \exp(-\rho^2/2)$$

Para una dimensión nos queda $\lambda(\lambda-1)$ y por otro lado debe ser cero, de tal forma que $\lambda = 0$ o $\lambda = 1$. Una forma de verificar la bondad de este hecho es que

$$\text{Si } \lambda = 0 \text{ la solución es } H_{2n}(x) = \frac{(-4)^n}{\Gamma(n+1/2)} L_{n-1/2}^{-1/2}(x^2)$$

$$\text{Si } \lambda = 1 \text{ la solución es } H_{2n+1}(x) = \frac{2(-4)^n n!}{\Gamma(n+3/2)} x L_{n+1/2}^{1/2}(x^2)$$

Las soluciones para tres dimensiones nos dan entonces lo mismo que antes i.e. (en este caso vemos que $\lambda = l$)

$$R_{nl}(\rho) = A_{n\lambda} \rho^l L_{n+l+1/2}^{l+1/2}(\rho^2) \exp(-\rho^2/2)$$

Es particularmente interesante estudiar la degeneración de los estados que se obtiene para el oscilador armónico en tres dimensiones. La regla es que la energía vale $E = \hbar\omega(N + 3/2)$ donde $N = 2n + l$ (ambos enteros positivos o nulos) por lo que los estados quedan agrupados en los que tiene el mismo N . Podemos hacer una tabla de cuantos estados hay degenerados para cada energía.

$N = 0$: $n = 0, l = 0$ Hay un solo estado

$N = 1$: $n = 0, l = 1$ Hay tres estados ($2l+1$)

$N = 2$: $n = 0, l = 2$ (5 estados) y $n = 1, l = 0$ (un estado). En total son seis

$N = 3$: $n = 0, l = 3$ /7 estados) y $n = 1, l = 1$ (3 estados). En total son 10

$N = 4$: $n = 0, l = 4$ (9 estados), $n = 1, l = 2$ (5 estados) y $n = 2, l = 0$ (1 estados) En total 15.

El número total de estados que salen es directamente $NT = \frac{(N+1)(N+2)}{2}$. Para sacar este número notar que es

$$NT = \sum_{n=0}^{N/2 \text{ o } (N-1)/2} (2N-4n+1) = (2N+1) * \binom{N/2+1}{(N+1)/2} - \binom{N}{N-1} \binom{N/2+1}{(N+1)/2} = \frac{(N+1)(N+2)}{2}$$

Otra forma de ver cuantos estados hay es observar que el oscilador tridimensional podríamos haberlo considerado cómo tres osciladores unidimensionales de tal forma que las funciones de onda serian los productos de las tres funciones de onda (en x, y, z). La energía sería directamente $E = \hbar\omega(n_x + n_y + n_z + 3/2)$ donde n_j es el número de cuantos en el oscilador en la coordenada j .

Estado fundamental: $n_x = 0; n_y = 0, n_z = 0$. Es unico

Primer estado excitado: Algun $n_j = 1$, los otros =0. Hay tres estados

Segundo estado excitado: corresponde a las ternas (n_x, n_y, n_z) iguales a $(2,0,0); (0,2,0), (0,0,2), (1,1,0), (0,1,1)$ y $(1,0,1)$: son seis cómo corresponde.

Tercer estado excitado; $(3,0,0)$ hay tres; $(2,1,0)$ hay seis y $(1,1,1)$ hay uno. Son en total 10

Las funciones de onda del oscilador en esfericas corresponde a combinaciones lineales de las funciones de onda de los osciladores en cartesianas, cómo pueden verificar escribiendo explícitamente las funciones de los estados con $N = 1$ o $N = 2$.

6.4 partícula libre en esfericas

En esta caso conviene (porque da una ecuación simple conocida) usar la ecuación para R_{nl} sin aislar el comportamiento en el origen. La ecuación nos queda

$$\left(\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr}\right) + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(-\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} + E\right) R = 0$$

Defino $k^2 = \sqrt{\frac{2\mu E}{\hbar^2}}$ da tal forma que la ecuación queda $\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right) R + k^2 R = 0$ e introduciendo $\rho = kr$ nos queda cómo la ecuación de Bessel i.e

$$\frac{d^2 R_{kl}}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{dR_{kl}}{d\rho} - \frac{l(l+1)R_{kl}}{\rho^2} + R_{kl} = 0$$

Tienen dos soluciones para cada energía (k) y que suelen separarse en una que es regular en el origen y otra que es irregular, que se llaman habitualmente funciones esféricas de Bessel y Neumann. Se pueden escribir cómo

$$j_l(\rho) = (-\rho)^l \left(\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho}\right)^l \left[\frac{\sin \rho}{\rho}\right] \quad ; \quad n_l(\rho) = -(-\rho)^l \left(\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho}\right)^l \left[\frac{\cos \rho}{\rho}\right]$$

Vamos a tratar de verificar que efectivamente satisfacen la ecuación diferencial. Para eso escribimos $R_{kl} = \rho^l \chi_{kl}$ por lo que χ_{kl} satisface $\chi_{kl}'' + \frac{2(l+1)}{\rho} \chi_{kl}' + \chi_{kl} = 0$. Derivo esta ecuación una vez mas con respecto a ρ y da

$$\chi_{kl}''' + \frac{2(l+1)}{\rho} \chi_{kl}'' + \left[1 - \frac{2(l+1)}{\rho^2}\right] \chi_{kl}' = 0$$

si substituyo $\chi_{kl}' = \rho \chi_{kl+1}$ la ecuación efectivamente me da $\chi_{kl+1}'' + \frac{2(l+2)}{\rho} \chi_{kl+1}' + \chi_{kl+1} = 0$ por lo que sabemos que

$$\chi_{kl+1} = \chi_{kl}' / \rho = \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \chi_{kl} = \left[\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho}\right]^{l+1} \chi_{k0}$$

de tal forma que lo unico que necesitamos es conocer χ_{k0} . Para $l = 0$ podemos verificar que las soluciones son

$$\chi_{k0}^{(1)} = A \frac{\sin \rho}{\rho} \quad ; \quad \chi_{k0}^{(2)} = A \frac{\cos \rho}{\rho}$$

que efectivamente son regulares (irregulares) en el origen. Si la queremos normalizadas (la forma habitual de normalizarlas es pedir $\int_0^\infty r^2 R_{kl} R_{k'l} dr = \delta(k - k')$) nos queda

$$R_{kl} = (-)^l \sqrt{\frac{2}{\pi}} \rho^l k \left[\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho}\right]^l \frac{\sin \rho}{\rho} = k \sqrt{\frac{1}{\rho}} J_{l+1/2}(\rho)$$

Pueden mirar características interesantes de estas funciones y propiedades asintóticas y en el origen en Landau Sec. 33, y las mas interesantes y relevantes para lo que sigue son las siguientes

a) en el origen se pueden aproximar las $j_l(\rho) \approx \frac{\rho^l}{(2l+1)!!}$ y $n_l(\rho) \approx (2l-1)!!\rho^{-(l+1)}$

b) en el infinito $j_l(\rho) \approx \frac{1}{\rho} \sin(\rho - \frac{l\pi}{2})$ y $n_l(\rho) \approx -\frac{1}{\rho} \cos(\rho - \frac{l\pi}{2})$. Notar que combinaciones lineales de ellas nos daran ondas esfericas entrantes y salientes, es decir que en ∞ las dos soluciones linealmente independientes seran del tipo $\frac{1}{\rho} \exp(\pm i\rho)$. Para ver que efectivamente las soluciones asintoticas para $\rho \gg l$ son cómo escribi notemos que lo unico que queda es la derivada l -sima del sin o del cos. Es $\frac{d^l}{d\rho^l} \sin \rho = \sin(\rho - \frac{l\pi}{2})$ y $\frac{d^l}{d\rho^l} \cos \rho = -\cos(\rho - \frac{l\pi}{2})$ de tal forma que las formas asintoticas de las funciones de Bessel seran

$$j_l(\rho) \approx \frac{1}{\rho} \sin(\rho - \frac{l\pi}{2}) \quad y \quad n_l(\rho) \approx \frac{1}{\rho} \cos(\rho - \frac{l\pi}{2})$$

6.5 Pozo cuadrado- estados ligados

En esta caso conviene (porque da una ecuación simple conocida) considerar la ecuación sin aislar el comportamiento en el origen.

Sea $V(r) = -V_0$ si $r < a$ y $V(r) = 0$ si $r > a$. Las ecuaciones que tenemos son ahora (vamos a considerar solo estados ligados, i.e. $E < 0$)

$$\begin{aligned} \frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} R + \frac{2\mu}{\hbar^2} (V_0 + E) R &= 0 \quad \text{si } r < a \\ \left(\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} R + \frac{2\mu}{\hbar^2} E R &= 0 \quad \text{si } r > a \end{aligned}$$

cómo siempre definimos $\kappa = \sqrt{\frac{2\mu(E+V_0)}{\hbar^2}}$ y $\alpha = \sqrt{-\frac{2\mu E}{\hbar^2}}$

La solución para $r < a$ debe ser regular en el origen y por lo tanto sera $R(r) = A j_l(kr)$. La solución para $r > a$ debe cancelarse en el infinito. Si consideramos el caso simple en que el pozo es infinito vemos que la condición de contorno que la función de onda se cancele en $r = a$ nos da que $j_l(ka) = 0$ lo cual implica que los valores permitidos de k son los que nos dan los ceros de la j_l en ka . Es bueno tener una idea de donde caen los ceros de las distintas j_l que se pueden sacar por ejemplo de Abramowitz-Stegun (pag 467). Los de j_0 son directamente $n\pi$ (los ceros del sin ρ), hago una tabla

$l = 0$	$l = 1$	$l = 2$	$l = 3$	$l = 4$	$l = 5$	$l = 6$	$l = 7$	$l = 8$
3.142	4.493	5.763	6.988	8.183	9.356	10.51	11.65	12.79
6.283	7.725	9.095	10.42	11.70	12.97			
9.424	10.90	12.32	13.69					
12.56								

Eso nos muestra que el orden de los niveles (el primer número indica el orden del cero para ese momento angular) sera 1S, 1P, 1D, 2S, 1F, 2P, 1G, 2D, 1H, 3S, 2F, 1I, 3P, 1J, 2G, 3D, 4S. Es interesante compararlos con los niveles

del oscilador armonico tridimensional haciendo un dibujo de estos niveles y lo del oscilador de tres dimensiones.

Vamos a estudiar ahora los estados del pozo cuadrado finito. El potencial es $V(r) = -V_0$ si $r \leq a$ y cero si $r > a$. La ecuación radial es entonces

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} R + \frac{2\mu}{\hbar^2} (V_0 + E) R = 0 \quad \text{si } r \leq a$$

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} R + \frac{2\mu E}{\hbar^2} R = 0 \quad \text{si } r > a$$

Buscamos las soluciones ligadas para las cuales $E \leq 0$. cómo siempre definimos $\kappa^2 = \frac{2\mu}{\hbar^2} (V_0 + E)$ y $\alpha^2 = -\frac{2\mu E}{\hbar^2}$. La solución en el interior que debe ser regular en el origen es $R(r) = A j_l(\kappa r)$. La segunda ecuación es la ecuación de Bessel pero debemos reemplazar k por $i\alpha$. Las dos soluciones asintoticas se pueden aproximar por $\frac{\exp(\pm i\kappa r)}{r}$ y cómo la solución para $r \rightarrow \infty$ debe ser convergente esto nos deja con la que tiene el signo $+$. Esta combinación lineal es lo que se llama la $h_l^{(1)}(i\alpha r)$. Ambas soluciones, la interior y la exterior deben ser continuas (también sus derivadas) lo cual nos lleva a la condición

$$\kappa \left[\frac{dj_l(\rho)/d\rho}{j_l(\rho)} \right]_{\rho=\kappa a} = i\alpha \left[\frac{dh_l^{(1)}(\rho)/d\rho}{h_l^{(1)}(\rho)} \right]_{\rho=i\alpha a}$$

Esta es una ecuación trascendente complicada que uno puede resolver numéricamente. Sin embargo es interesante estudiar con cuidado el caso de $l = 0$. En este caso hay que empalmar $A \sin \kappa r$ con $\exp(-\alpha r)$, uno obtienen para el estado fundamental cosas cómo las del dibujo (hacerlo). Notar sin embargo que no hay soluciones para cualquier valor de V_0 . Si considero el caso $E \approx 0$ (i.e. que a penas se ligue el estado) debera ser $\kappa a = \frac{\pi}{2}$ (es decir que el primer maximo de la función de onda este justo en el borde del pozo y la función de onda sea constante afuera). Esto nos da que $\kappa a = \sqrt{\frac{2\mu}{\hbar^2} V_0} a = \frac{\pi}{2}$ de tal forma que para que haya un estado ligado debera ser

$$V_0 \geq \frac{\pi^2 \hbar^2}{a^2 8\mu}$$

7 Spin

Experimentalmente se encontro que para poder explicar los datos era necesario darle un momento angular intrinseco al electrón de valor $\frac{\hbar}{2}$. Si queremos tratar de hacer una imagen clásica del spin (lo cual significa calcular con que velocidad deberia estar dando vueltas la periferia del electrón). Para calcular la velocidad usamos que un electrón que tenga un momento angular $\frac{\hbar}{2}$ lo podemos relacionar

con la velocidad angular via $J = I\omega$ con $I = \frac{2}{5}mR^2$ donde podemos usar para R el llamado radio de Thomson $= \frac{e^2}{m_e c^2}$ (es el unico parametro clasico que tiene magnitud longitud a partir de las características del electrón). Por lo tanto $\omega = \frac{J}{I} = \frac{5\hbar}{4mR^2}$ y cómo $\omega = \frac{v}{R}$ sacamos que $\frac{v}{c} = \frac{5\hbar c}{4mc^2 R} = \frac{5}{4} * \frac{200}{5*3} \approx 160!!!!$ Claramente no hay forma de hacernos una imagen clásica, el origen debe ser otro.

Por otro lado sabemos que el número de números cuanticos maximos que pueden etiquetar un estado es igual al número de grados de libertad (que para un electrón sabemos que son 3 y ya tenemos n, l, m) Tenemos dos posibilidades, o el electrón tienen una estructura interna o nos hemos olvidado algun grado de libertad. La solución aparecio por la segunda via (que no vamos a estudiar) y es que no hemos hecho un tratamiento apropiado del tiempo. Me pueden creer si les cuento que si uno hace una descripción relativista aparece en forma natural el spin. A nivel no relativista aparece entonces una variable extra que etiqueta los estados del electrón que uno llama el spin y es necesario tambien tener en cuenta un valor particular para el momento magnético asociado con el spin.

El operador spin σ es tal que los autovalores de σ^2 son iguales a $s(s+1)\hbar^2$ y para su componente z los posibles autovalores son $\pm \frac{\hbar}{2}$. Para una carga e puntual uno uede calcular que $\mu_l = \frac{e\hbar}{2mc}$ pero para el spin es $\mu_s = \frac{e\sigma}{mc} = g_s \frac{e\sigma}{2mc}$ con $g_s = 2$ (este factor fue tambien uno de los grandes triunfos de la descripción relativista provista por la ecuación de Dirac). A la combinación $\mu_{Bohr} = \frac{e\hbar}{2mc}$ se lo llama el magneton de Bohr.

El spin actua sobre un espacio distinto del espacio de tres dimensiones comun y lo llamremos el espacio de spin. El operador queda definido por sus tres componentes $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ que ssatisfacen las mismas relaciones de conmutación que el momento angular, i.e. $[\sigma_i, \sigma_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} \sigma_k$

Fijense que no vamos a poder encontrar funciones de x, y, z (cómo los armonicos esfericos) pero sin embargo vamos a poder encontrar los elementos de matriz de estos operdores entre los distintos autoestados (por ejemplo de σ_z) que son una base para el espacio vectorial sobre el cual estos operadores actuan.

Ustedes recuerdan que a partir de las relaciones de conmutación habiamos encontrado que (uso la nomenclatura $|jm\rangle$ para el estado que tiene momento angular j y proyección m sin aclarar en que espacio lo represento)

$$L_{\pm}|jm\rangle = \hbar\sqrt{j(j+1) - m(m\pm 1)}|jm\pm 1\rangle$$

En nuestro caso tenemos solo dos estados $:|1/2, 1/2\rangle$ y $|1/2, -1/2\rangle$. Se ve que $S_+|1/2, 1/2\rangle = 0$ y $S_-|1/2, -1/2\rangle = 0$ y por otro lado $S_+|1/2, -1/2\rangle = \hbar\sqrt{\frac{3}{4} + \frac{1}{4}}|1/2, 1/2\rangle$ y $S_-|1/2, -1/2\rangle = \hbar\sqrt{\frac{3}{4} + \frac{1}{4}}|1/2, 1/2\rangle$ Esto nos permite representar matricialmente a ambos operadores de una forma bastante simple

$$S_+ = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad y \quad S_- = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{Recordemos que } S_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Podemos verificar que $[S_{\pm}, S_z] = \mp \hbar S_{\pm}$ y $[S_+, S_-] = 2\hbar S_z$ cómo nos daba para el momento angular. Podemos tambien escribir $\mathbf{S} = \frac{\hbar}{2}\boldsymbol{\sigma}$ donde las componentes

cartesianas de σ son las llamadas matrices de Pauli

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

que satisfacen varias relaciones utiles, i.e. $[\sigma_x, \sigma_y] = 2i\sigma_z$ y ciclicas y $\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ y $\{\sigma_x, \sigma_y\} = 0$ y ciclicas ($\{a, b\} = ab + ba$)

Los "vectores" o estados en este espacio vectorial los podemos representar por vectores columnas de dos componentes $\begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix}$ y los autoestados de S_z corresponderan a los vectores $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ (con autovalor $\frac{\hbar}{2}$) y $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ (con autovalor $-\frac{\hbar}{2}$). Habitualmente se los llama χ_{\pm} . Un vector cualesquiera en este espacio vectorial se podra escribir cómo

$$\begin{pmatrix} \alpha_+ \\ \alpha_- \end{pmatrix} = \alpha_+ \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \alpha_- \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

y si $|\alpha_+|^2 + |\alpha_-|^2 = 1$ entonces $|\alpha_{\pm}|^2$ dan las probabilidades de observar los estados χ_{\pm}

Tenemos entonces que los electrones en el átomo de un electron quedan etiquedados por cuatro números: n, l, m, σ_z .

Es particularmente importante estudiar cómo se combina el spin con el momento angular orbital L que hemos estudiado previamente. Dado que actuan sobre espacios disitintos es natural suponer que $[L, S] = 0$ por lo que las componentes del vector definido por $J = L + S$ van a satisfacer las relgas de conmutación del momento angular. Por otro lado $J^2 = (L+S)^2 = L^2 + S^2 + 2L \bullet S = L^2 + S^2 + L_+ S_- + L_- S_+ + 2L_z S_z$. Consideremos un estado que sea del tipo

$$\psi_{j,m+1/2} = \alpha Y_{lm} \chi_+ + \beta Y_{l,m+1} \chi_-$$

que por construcción es un autoestado de J_z con autovalor $\hbar(m + 1/2)$. Para ver que pasa con J^2 tenenmos que aplicarle L_{\pm} y S_{\pm} para lo cual nos conviene recordar que

$$L_+ Y_{lm} = \hbar \sqrt{l(l+1) - m(m+1)} Y_{l,m+1} = \hbar \sqrt{(l+m+1)(l-m)} Y_{l,m+1}$$

$$L_- Y_{lm} = \hbar \sqrt{l(l+1) - m(m-1)} Y_{l,m-1} = \hbar \sqrt{(l-m+1)(l+m)} Y_{l,m-1}$$

$$S_+ \chi_+ = S_- \chi_- = 0 \quad S_{\pm} \chi_{\mp} = \hbar \chi_{\pm}$$

Por los tanto

$$\begin{aligned} J^2 \psi_{j,m+1/2} &= \alpha \hbar^2 \left[l(l+1) + \frac{3}{4} + 2m \left(\frac{1}{2} \right) \right] Y_{lm} \chi_+ + \alpha \hbar^2 \sqrt{(l+m+1)(l-m)} Y_{l,m+1} \chi_- = \\ &\quad \beta \hbar^2 \left[l(l+1) + \frac{3}{4} + 2(m+1) \left(-\frac{1}{2} \right) \right] Y_{l,m+1} \chi_- + \beta \hbar^2 \sqrt{(l-m)(l+m+1)} Y_{lm} \chi_+ \end{aligned}$$

Para que sea una autofunción de J^2 esto debe valer $\hbar^2 j(j+1)\psi_{j,m+1/2}$ lo cual nos da un sistemas de ecuciones lineales en α y β i.e.

$$\begin{aligned}\alpha \left[l(l+1) + \frac{3}{4} + m \right] + \beta \sqrt{(l-m)(l+m+1)} &= j(j+1)\alpha \\ \alpha \sqrt{(l+m+1)(l-m)} + \beta \left[l(l+1) + \frac{3}{4} - (m+1) \right] &= j(j+1)\beta\end{aligned}$$

Para que este sistema homogeneo tenga solución el determinante debe ser nulo lo cual implica que

$$(l-m)(l+m+1) = \left[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} - m \right] \left[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} + (m+1) \right]$$

que tienen cómo soluciones $j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} = -(l+1)$ o $= l$ es decir $j = l \pm \frac{1}{2}$. Les deajo cómo ejercicio (trivial pero para trabajar) que para $j = l + 1/2$ uno puede calcular

$$\alpha = \sqrt{\frac{l+m+1}{2l+1}} \quad \text{y} \quad \beta = \sqrt{\frac{l-m}{2l+1}}$$

La solución para $j = l - 1/2$ se puede escribir cómo

$$\psi_{j=l-1/2,m+1/2} = \sqrt{\frac{l-m}{2l+1}} Y_{lm} \chi_+ - \sqrt{\frac{l+m+1}{2l+1}} Y_{l,m+1} \chi_-$$

Notar que esto nos garantiza que las dos soluciones son ortogonales.

8 Teoria de perturbaciones independientes del tiempo

Problemas solubles hay pocos, el problema es aprender a aproximar los problemas que nos interesan a partir de los que sabemos resolver. Supongamos que el hamiltoniano del sistema que nos interesa lo podemos dividir en dos partes $H = H_0 + \lambda H_1$ (con $\lambda = 1$) y que sepamos resolver exactamente H_0 i.e. que conosemos las autofunciones y autovalores de la ecuación

$$H_0 \phi_n = E_n^{(0)} \phi_n$$

cómo hacemos para obtener en forma aproximada las soluciones de $H\psi_n = (H_0 + \lambda H_1)\psi_n = E_n \psi_n$? La respuesta esta basada en la suposición que todas las cantidades con las que estamos trabajando son funciones analíticas de λ (es decir que se pueden expresar de una forma significativa cómo potencias de λ). El problema de la convergencia de estas series por ahora lo vamos a ignorar y vamos a usar los primeros terminos de los desarrollos en serie para aprender algo sobre el sistema. Vamos a suponer que cuando $\lambda \rightarrow 0$, $E_n \rightarrow E_n^{(0)}$ y $\psi_n \rightarrow \phi_n$.

cómo los $\{\phi_n\}$ forman un set completo las puedo usar cómo una base en la expandir ψ_n . Sera

$$\psi_n = N(\lambda) \left\{ \phi_n + \sum_{k \neq n} C_{nk}(\lambda) \phi_k \right\}$$

donde el $N(\lambda)$ lo usamos para normalizar la funciones de onda. Dado nuestro requerimiento es $N(0) = 1$ y $C_{nk}(0) = 0$. Ahora usamos la suposición de analiticidad, i.e

$$\begin{aligned} C_{nk}(\lambda) &= \lambda C_{nk}^{(1)} + \lambda^2 C_{nk}^{(2)} + \lambda^3 C_{nk}^{(3)} + \dots \\ E_n(\lambda) &= E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \end{aligned}$$

con lo que la ecuación de Schoredinger nos queda

$$\begin{aligned} &(H_0 + \lambda H_1) \left\{ \phi_n + \lambda \sum_{k \neq n} C_{nk}^{(1)} \phi_k + \lambda^2 \sum_{k \neq n} C_{nk}^{(2)} \phi_k + \lambda^3 \sum_{k \neq n} C_{nk}^{(3)} \phi_k + \dots \right\} \\ &= \left(E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \right) \left\{ \phi_n + \lambda \sum_{k \neq n} C_{nk}^{(1)} \phi_k + \lambda^2 \sum_{k \neq n} C_{nk}^{(2)} \phi_k + \lambda^3 \sum_{k \neq n} C_{nk}^{(3)} \phi_k + \dots \right\} \end{aligned}$$

y para que esta ecuación sea valida lo tendra que ser para cada potencia de λ por separado, i.e. para la potencia cero nos da la ecuación de H_0 , para la potencia uno nos da

$$H_0 \sum_{k \neq n} C_{nk}^{(1)} \phi_k + H_1 \phi_n = E_n^{(0)} \sum_{k \neq n} C_{nk}^{(1)} \phi_k + E_n^{(1)} \phi_n$$

Dado que $H_0 \phi_k = E_k^{(0)} \phi_k$ nos da

$$E_n^{(1)} \phi_n = H_1 \phi_n + \sum_{k \neq n} \left(E_k^{(0)} - E_n^{(0)} \right) C_{nk}^{(1)} \phi_k$$

si hago ahora el producto escalar con ϕ_n y uso que $n|m = \delta_{nm}$ obtengo $E_n^{(1)} = [H_1]_{nn}$ o escrito explicitamente es $E_n^{(1)} = \int d^3r \phi_n^*(\mathbf{r}) H_1(\mathbf{r}) \phi_n(\mathbf{r})$ que nos muestra que para que haya algun efecto la zona donde ambas funciones son distintas de cero debe coincidir. Si por otro lado hago el producto escalar con ϕ_m lo que obtengo es

$$[H_1]_{mn} + \left(E_m^{(0)} - E_n^{(0)} \right) C_{nm}^{(1)} = 0 \quad \text{i.e.} \quad C_{nm}^{(1)} = \frac{[H_1]_{mn}}{\left(E_n^{(0)} - E_m^{(0)} \right)}$$

Podemos ir ahora a la ecuación en segundo orden en λ

$$H_0 \sum_{k \neq n} C_{nk}^{(2)} \phi_k + H_1 \sum_{k \neq n} C_{nk}^{(1)} \phi_k = E_n^{(0)} \sum_{k \neq n} C_{nk}^{(2)} \phi_k + E_n^{(1)} \sum_{k \neq n} C_{nk}^{(1)} \phi_k + E_n^{(2)} \phi_n$$

Tomando el producto escalar con ϕ_n nos da

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} C_{nk}^{(1)} [H_1]_{nk} = \sum_{k \neq n} \frac{[H_1]_{kn}}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})} [H_1]_{nk} = \sum_{k \neq n} \frac{|[H_1]_{kn}|^2}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})}$$

dado que $[H_1]_{kn} = [H_1]_{nk}^*$ por la hermiticidad de H_1 . Hay dos cosas que vale la pena resaltar:

- 1.- Si ϕ_n es el estado fundamental siempre sera $E_n^{(2)}$ negativo
- 2.- Si todos los elementos de matriz de H_1 significativos son parecidos los niveles mas proximos son los que mas influyen.

3.- Si el nivel que afecta mucho al nivel n (por estar proximo) el cambio en la energía que produce en el nivel k es cómo si los niveles se repeliesen (pueden hacer la cuenta cuando tienen solo dos niveles en que uno puede diagonalizar H y ver que esto es cierto).

Si uno quiere normalizar podemos ver que

$$\int \psi_n^* \psi_n d^3r = N^2(\lambda) \left\{ 1 + \lambda^2 \sum_{k \neq n} |C_{nk}^{(1)}|^2 + \dots \right\}$$

de tal forma que hasta segundo orden sera $N(\lambda) = \left\{ 1 - \frac{\lambda^2}{2} \sum_{k \neq n} |C_{nk}^{(1)}|^2 \right\}$. Un problema que hemos ignorado y que no es complicado de tratar (pero que no trataremos) es cuando los estados estan degenerados, i.e. cuando hay varias soluciones de H_0 que tienen la misma energía. Los resultados que queria derivar y que usaremos son las correcciones a primero y segundo orden de la energía.

9 Partículas idénticas

Uno de los hechos que costó un cierto tiempo darse cuenta es que las partículas microscópicas con las que tratamos: electrones, protones, neutrones, etc. son esencialmente indistinguibles. Por un lado se comportan todas en forma similar, un electrón que está en un átomo de hidrógeno se comporta igual a otro electrón en otro átomo de H. Por otro lado no podemos en principio distinguir entre los distintos electrones que están en un átomo: esto es una diferencia con el caso clásico dado que en cuántica no tiene sentido pensar en la trayectoria de cada uno de los electrones (que es lo que nos permitía seguirlos en mecánica clásica). Vamos a estudiar en detalle cuáles son las implicancias de este hecho.

La primera es que si escribo el hamiltoniano que describe un sistema de dos electrones (no incluyo spin por simplicidad o está incluido en las coordenadas)

$$H = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} + V(x_1, x_2)$$

donde $V(x_1, x_2)$ deberá ser simétrico frente al intercambio de la partícula 1 por la partícula 2, i.e. $V(x_1, x_2) = V(x_2, x_1)$

de tal forma que $H(1, 2) = H(2, 1)$. La ecuación de Schroedinger nos da entonces

$$H(1, 2)u_E(1, 2) = Eu_E(1, 2) \text{ y tambien } H(2, 1)u_E(2, 1) = Eu_E(2, 1)$$

y dada la simetria del hamiltoniano sera tambien $H(2, 1)u_E(2, 1) = Eu_E(2, 1)$. Nos conviene definir un operador que intercambie las dos partículas, P_{12} tal que $P_{12}\psi(1, 2) = \psi(2, 1)$ con lo que las ecuaciones que hemos escrito antes se pueden escribir cómo

$$HP_{12}u_E(1, 2) = Eu_E(2, 1) = EP_{12}u(1, 2) = P_{12}Eu(1, 2) = P_{12}Hu_E(1, 2)$$

de tal forma que $[H, P_{12}] = 0$ por lo que el operador P_{12} tienen un conjunto de autofunciones comunes con H . Notemos que por su definición sabemos que $P_{12}^2\psi(1, 2) = \psi(1, 2)$ por lo que los posibles autovalores de P_{12} son ± 1 . Los autoestados que son simultaneamente autofunciones del hamiltoniano y del operador de intercambio seran

$$\psi^\pm(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [u_E(1, 2) \pm u_E(2, 1)]$$

por supuesto la con signo + es simetrica y la con signo menos es antisimetrica. Dado que P_{12} es una constante de movimiento si la función de onda inicial tiene simetria definida lo tendra a todo tiempo. Es una ley importante de la naturaleza que la simetria que tiene la función de onda de partículas iguales no es algo que uno pueda cambiar cambiando el estado inicial sino que los sistemas que estan formados por partículas que tienen momento angular total semientero ($1/2, 3/2, \dots$) son descriptas por funciones de onda antisimetricas y se dice que obedecen la estadística de Fermi Dirac (y habitualmente se los llama fermiones) y las que tienen spin entero ($0, 1, 2, \dots$) por funciones de onda simetricas y obedecen Bose -Einstein (y se las llaman bosones) . Esta ley se extiende a funciones de onda de N partículas. Por ejemplo para un sistema de tres fermiones la función de onda debe ser del tipo

$$\psi^A(1, 2, 3) = \frac{1}{\sqrt{6}} \{ \psi(1, 2, 3) + \psi(3, 1, 2) + \psi(2, 3, 1) - \psi(1, 3, 2) - \psi(3, 2, 1) - \psi(2, 1, 3) \}$$

Si cambiamos $1 \leftrightarrow 2$ el primer termino se tranforma en el sexto (y viceversa), el segundo en el quinto y el tercero en el cuarto e tal forma que $\psi^A(1, 2, 3) = -\psi^A(2, 1, 3)$ Por supuesto pasa lo mismo si cambiamos $1 \leftrightarrow 3$ o cambiamos $3 \leftrightarrow 2$. Si las partículas fuesen bosones tendríamos por otro lado

$$\psi^S(1, 2, 3) = \frac{1}{\sqrt{6}} \{ \psi(1, 2, 3) + \psi(3, 1, 2) + \psi(2, 3, 1) + \psi(1, 3, 2) + \psi(3, 2, 1) + \psi(2, 1, 3) \}$$

que queda invariante frente a los cambios $1 \leftrightarrow 2$, $1 \leftrightarrow 3$ o $3 \leftrightarrow 2$.

Vamos a mirar ahora un caso particularmente importante, fermiones que no interactuan entre si pero moviendose todos en el mismo potencial central (lo

que tendríamos en los átomos hidrogenoides por ejemplo si nos olvidamos de la repulsión coulombiana entre los electrones). En este caso el hamiltonino sera $H = \sum_i H_i$ con $H_i = \frac{p_i^2}{2m} + V(x_i)$. Los autoestados del problema de una partícula seran $H_{k_i} u_{E_k}(x_k) = E_k u_{E_k}(x_k)$ y por lo tanto una solución de $H u_E(1, 2, \dots, N) = E u_E(1, 2, \dots, N)$ sera $u_E(1, 2, \dots, N) = u_{E_1}(x_1) u_{E_2}(x_2) \dots u_{E_N}(x_N)$ con $E = E_1 + E_2 + \dots + E_N$

En todas estas formulas los spines estan incluidos cómo un label de las energías. En general si queremos que la función de onda sea antisimétrica en las N partículas la unica forma completamente antisimétrica que uno puede escribir es

$$u^A(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} u_{E_1}(x_1) & u_{E_1}(x_2) & \dots & u_{E_1}(x_N) \\ u_{E_2}(x_1) & u_{E_2}(x_2) & \dots & u_{E_2}(x_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ u_{E_N}(x_1) & u_{E_N}(x_2) & \dots & u_{E_N}(x_N) \end{pmatrix}$$

Si intercambio dos partículas implica cambiar dos columnas del determinante lo cual nos da un cambio de signo y si dos electrones estan en mismo estados (es decir dos de las energías y espines son iguales) dos de las filas son iguales con lo que el determinante se anula!! Cuando dos de las coordenadas son iguales se hacen iguales dos de las columnas y el determinante tambien se anula, es cómo si existiese una "repulsión" debida al Principio de Pauli.

Lo que hemos hecho para para los fermiones podemos hacerlo en forma muy similar para los bosones. En lugar de usar el determinante usamos lo que se llama el permanente (un determinante donde todos los signos son +)

Hay que notar que si tomamos todos los estados producto distintos de N partículas tenemos $N!$ estados. (los $N!$ terminos que tiene el determinante). La exigencia que el estado debe ser completamente simétrico o antisimétrico nos dice que **hay un solo estado** físicamente aceptable. Si se acuerdan que es lo que hacíamos cuando contabamos el número de estados para calcular la entropía de un sistema ven que aquí esta el origen de la paradoja de Gibbs.

Vamos a jugar un poco mas con los sistemas formados por fermiones. El hecho que la función de onda sea completamente antisimétrica implica que solo podemos poner una partícula en cada uno de los estados soluciones de H_i (esto es lo que se llama la versión de "partícula independiente" para un sistema de N cuerpos), de tal forma que el estado fundamental se puede construir llenando los N estados de H_i que tienen menos energía. Miremos con cuidado un caso simple: partículas metidas dentro de una caja (pozo cuadrado infinito) de tamaño L . Las soluciones de Schroedinger eran $u_n(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} \sin \frac{n\pi x}{L}$ con energías $E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2mL^2}$. Para un sistema de N bosones la energía del estado fundamental es $E = N \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}$ de tal forma que la energía por partícula sera $\frac{E}{N} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}$

Para un sistema de fermiones la situación es diferente. Podemos colocar dos

electrones (spin up y down) en cada estado de tal forma que

$$E = 2 \sum_{n=1}^{n=N/2} \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2mL^2} \approx \frac{2}{3} \frac{\hbar^2 \pi^2 \left(\frac{N}{2}\right)^3}{2mL^2} = \frac{\hbar^2 \pi^2 N^3}{24mL^2} \implies \frac{E}{N} = \frac{\hbar^2 \pi^2 N^2}{24mL^2}$$

la energía del ultimo nivel que se llena, que habitualmente se llama energía de Fermi sera $E_F = \frac{\hbar^2 \pi^2 N^2}{8mL^2}$

Es importante notar que si el potencial es simetrico frente al intercambio de los espines y las coordenadas separadamente la función de onda se podrá separar en una función de onda dependiendo de las coordenadas por una función de onda dependiente de los espines. Veamos el caso de dos partículas: sera $\psi = U(x_i) * \Sigma(\sigma_i)$ donde las funciones U y Σ deberán ser simetricas o antisimetricas frente al intercambio de 1 \leftrightarrow 2, i.e.

$$U(x_i) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{u_a(1)u_b(2) \pm u_a(2)u_b(1)\} \quad \text{y} \quad \Sigma(\sigma_i) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{\chi_a(1)\chi_b(2) \pm \chi_a(2)\chi_b(1)\}$$

donde las u y χ son funciones de onda normalizadas de las coordenadas y del spin. Las dos funciones de onda deberán estar correlacionadas, para bosones las dos deben ir con el mismo signo, para fermiones con el signo contrario.

Una consecuencia física interesante de las simetrias de la función de onda se ve cuando evaluamos el valor medio del cuadrado de la distancia entre las dos partículas.

$$\begin{aligned} \langle (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)^2 \rangle = & \frac{1}{2} \int \{u_a^*(1)u_b^*(2) \pm u_a^*(2)u_b^*(1)\} (r_1^2 + r_2^2 - 2\mathbf{r}_1 \bullet \mathbf{r}_2) * \\ & \{u_a(1)u_b(2) \pm u_a(2)u_b(1)\} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \end{aligned}$$

Expandiendo y usando la ortogonalidad de las funciones de onda obtenemos directamente

$$\langle (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)^2 \rangle = \langle r^2 \rangle_a + \langle r^2 \rangle_b - 2 \langle \mathbf{r} \rangle_a \bullet \langle \mathbf{r} \rangle_b \mp 2 \left| \int u_a^* r u_b d\mathbf{r} \right|^2$$

(donde he llamado $\langle x \rangle_a = \int u_a^*(1) x u_a(1) d\mathbf{r}_1$) los tres primeros terminos son los que obtenemos si la partícula esta en el estado $u_a(1)u_b(2)$. El ultimo termino es el que tiene que ver con que sean fermiones o bosones. Vemos que los bosones se aproximan y los fermiones se repelen!!

9.1 Funciones de onda de spin de dos partículas

Queremos considerar ahora dos electrones y mirar la parte de spin de la función de onda. Tenemos entonces dos operadores de spin, \mathbf{S}_1 y \mathbf{S}_2 . Cada uno de ellos por separado satisface las reglas de conmutación del momento angular y entre ellos conmutan (actúan sobre espacios distintos), i.e. $[\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2] = 0$ y definimos ahora $\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$. Ya tenemos practica en este tipo de negocios y sabemos

que las componentes de \mathbf{S} satisfacen las relaciones de conmutación del momento angular tambien. Las autofunciones de \mathbf{S}_1 las vamos a llamar $\chi_{\pm}^{(1)}$ y recordemos que satisfacen

$$S_1^2 \chi_{\pm}^{(1)} = \hbar^2 \frac{3}{4} \chi_{\pm}^{(1)} \quad ; \quad S_{1z} \chi_{\pm}^{(1)} = \pm \frac{\hbar}{2} \chi_{\pm}^{(1)}$$

y en forma similar para el segundo electrón con autofunciones $\chi_{\pm}^{(2)}$. Podemos entonces formar la base producto $\chi_{\pm}^{(1)} \chi_{\pm}^{(2)}$ que estara formada por cuatro estados (todas las combinaciones de + y - posibles). Los autovalores de S_z para estos cuatro estados los podemos calcular en forma simple

$$S_z \chi_{\pm}^{(1)} \chi_{\pm}^{(2)} = \left(S_{1z} \chi_{\pm}^{(1)} \right) \chi_{\pm}^{(2)} + \chi_{\pm}^{(1)} \left(S_{2z} \chi_{\pm}^{(2)} \right)$$

lo que nos da entonces

$$S_z \chi_+^{(1)} \chi_+^{(2)} = \hbar \chi_+^{(1)} \chi_+^{(2)} \quad ; \quad S_z \chi_+^{(1)} \chi_-^{(2)} = S_z \chi_-^{(1)} \chi_+^{(2)} = 0 \quad ; \quad S_z \chi_-^{(1)} \chi_-^{(2)} = -\hbar \chi_-^{(1)} \chi_-^{(2)}$$

es decir tenemos un estado con $M_s = 1$, dos con $M_s = 0$ y uno con $M_s = -1$ lo cual nos sugiere fuertemente que el spin total sera $S = 1$ o $S = 0$. Para verificar la bondad de esta suposición podemos hacer actuar S_- sobre el estado $\chi_+^{(1)} \chi_+^{(2)}$ (recordamos que $S_{1-} \chi_+^{(1)} = \hbar \chi_-^{(1)}$; $S_{1-} \chi_-^{(1)} = 0$) con lo que obtenemos

$$S_- \chi_+^{(1)} \chi_+^{(2)} = \left(S_{1-} \chi_+^{(1)} \right) \chi_+^{(2)} + \chi_+^{(1)} \left(S_{2-} \chi_+^{(2)} \right) = \hbar \left\{ \chi_-^{(1)} \chi_+^{(2)} + \chi_+^{(1)} \chi_-^{(2)} \right\} = \sqrt{2} \hbar \frac{\left\{ \chi_-^{(1)} \chi_+^{(2)} + \chi_+^{(1)} \chi_-^{(2)} \right\}}{\sqrt{2}}$$

Notar que si el spin total fuese uno el elemento de matriz de S_- deberia valer $\hbar \sqrt{S(S+1) - M(M-1)} = \hbar \sqrt{2}$ y el estado $|S = 1, M_s = 0 \rangle = \frac{\left\{ \chi_-^{(1)} \chi_+^{(2)} + \chi_+^{(1)} \chi_-^{(2)} \right\}}{\sqrt{2}}$ es la combinación lineal que nos da.

En forma similar si actúo con S_- sobre $|S = 1, M_s = 0 \rangle$ obtengo

$$S_- \frac{\left\{ \chi_-^{(1)} \chi_+^{(2)} + \chi_+^{(1)} \chi_-^{(2)} \right\}}{\sqrt{2}} = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \left\{ \chi_-^{(1)} \left(S_{2-} \chi_+^{(2)} \right) + \left(S_{1-} \chi_+^{(1)} \right) \chi_-^{(2)} \right\} = \sqrt{2} \hbar \chi_-^{(1)} \chi_-^{(2)}$$

de tal forma que esto chequea que efectivamente estos tres estados son los que tienen spin uno (están relacionados entre si por S_- y S_+). La combinación lineal de los estados con $M = 0$ que es ortogonal a la que tiene spin uno sera la que nos da spin cero, i.e. $|S = 0, M_s = 0 \rangle = \frac{\left\{ \chi_-^{(1)} \chi_+^{(2)} - \chi_+^{(1)} \chi_-^{(2)} \right\}}{\sqrt{2}}$. Notemos (porque despues sera importante) que los estados con $S = 1$ son simetricos frente al intercambio de los dos espines mientras que el estado con $S = 0$ es antisimetrico. Un ultimo chequeo de que los estados tienen el spin que decimos es calcular

$$S^2 \frac{\left\{ \chi_-^{(1)} \chi_+^{(2)} \pm \chi_+^{(1)} \chi_-^{(2)} \right\}}{\sqrt{2}} = (S_1^2 + S_2^2 + 2S_{1z} S_{2z} + S_{1+} S_{2-} + S_{1-} S_{2+}) \frac{\left\{ \chi_-^{(1)} \chi_+^{(2)} \pm \chi_+^{(1)} \chi_-^{(2)} \right\}}{\sqrt{2}}$$

El efecto de S_1^2 y S_2^2 es directamente $\frac{3\hbar^2}{4}$ y el de $2S_{1z}S_{2z}$ es $-\frac{\hbar^2}{2}$ y el del ultimo termino requiere un poco de elaboración

$$\begin{aligned} (S_{1+}S_{2-} + S_{1-}S_{2+}) \frac{\{\chi_-^{(1)}\chi_+^{(2)} \pm \chi_+^{(1)}\chi_-^{(2)}\}}{\sqrt{2}} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ (S_{1+}\chi_-^{(1)}) (S_{2-}\chi_+^{(2)}) \pm (S_{1-}\chi_+^{(1)}) (S_{2+}\chi_-^{(2)}) \right\} \\ &= \frac{\hbar^2}{\sqrt{2}} \left\{ \chi_+^{(1)}\chi_-^{(2)} \pm \chi_-^{(1)}\chi_+^{(2)} \right\} = \pm \hbar^2 \frac{\{\chi_-^{(1)}\chi_+^{(2)} \pm \chi_+^{(1)}\chi_-^{(2)}\}}{\sqrt{2}} \end{aligned}$$

Juntando todo obtenemos

$$S^2 \frac{\{\chi_-^{(1)}\chi_+^{(2)} \pm \chi_+^{(1)}\chi_-^{(2)}\}}{\sqrt{2}} = \hbar^2 \left\{ \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \pm 1 \right\} \frac{\{\chi_-^{(1)}\chi_+^{(2)} \pm \chi_+^{(1)}\chi_-^{(2)}\}}{\sqrt{2}}$$

de tal forma que para la funcon de onda con signo mas el autovalor vale $2\hbar^2$ (que corresponde a $S = 1$) y la con el signo menos $S = 0$ cómo queriamos verificar!!

Es trivial verificar que (notemos que los terminos en $S_{1+}S_{2-} + S_{1-}S_{2+}$ dan cero actuando sobre estos estados)

$$S^2 \chi_+^{(1)}\chi_+^{(2)} = \hbar^2 \left\{ \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \right\} \chi_+^{(1)}\chi_+^{(2)} \quad \text{y} \quad S^2 \chi_-^{(1)}\chi_-^{(2)} = \hbar^2 \left\{ \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \right\} \chi_-^{(1)}\chi_-^{(2)}$$

10 El átomo de hidrogeno mas aproximado

¿Cómo aproximar mejor el átomo de hidrogeno. ¿Que aproximaciones hemos hecho y que ahora podemos tratar de corregir un poco?

Primero y mas simple es la corrección relativista. Sabemos que la energía cinética no es $\frac{p_e^2}{2m_e}$ sino que en realidad es $\sqrt{p_e^2 c^2 + m_e^2 c^4} \approx m_e c^2 + \frac{p_e^2}{2m_e} - \frac{p_e^4}{8m_e^3 c^2}$. El termino asociado con la masa en reposo lo podemos ignorar (es simplemente una constante) pero esto significa que debemos introducir un $H_1 = -\frac{p_e^4}{8m_e^3 c^2}$. Podemos estimar la importancia de este termino a primer orden en teoria de perturbaciones dado que

$\frac{H_1}{H_0} \approx \frac{p^2}{m_e^2 c^2} \approx \frac{(m_e c Z \alpha)^2}{m_e^2 c^2} = (Z \alpha)^2$ que para el hidrogeno es un número del orden de 10^{-5} , lo cual es realmente muy chico pero medible.

Hay otro efecto que es de un orden similar pero produce cosas interesantes. Dado que el electrón se esta moviendo respecto del proton ve un campo magnético debido al movimiento del proton que interactuara con el moemnto magnético del electrón (spin). Si el movimiento fuese rectilineo el campo magnético valdria $\mathbf{v} \wedge \mathbf{E}/c$ y este campo produce una interacción dela forma $H = -\mathbf{M} \bullet \mathbf{B}$ donde $\mathbf{M} = \mu_B g_s \sigma$

Escribamos con cuidado este acoplamiento

$$\begin{aligned} -\mathbf{M} \bullet \mathbf{B} &= -\mu_B g_s \sigma \bullet \mathbf{v} \wedge \mathbf{E}/c = -\frac{\mu_B g_s}{mc} \sigma \bullet \mathbf{p} \wedge \nabla \phi(\mathbf{r}) = -\frac{\mu_B g_s}{mc} \sigma \bullet \mathbf{p} \wedge \mathbf{r} \frac{1}{r} \frac{d\phi}{dr} = \\ &= \frac{\mu_B g_s}{mc} \sigma \bullet \mathbf{r} \wedge \mathbf{p} \frac{1}{r} = \left(\frac{g_s}{m^2 c^2} \right) \frac{d[e\phi]}{dr} \sigma \bullet \mathbf{l} \end{aligned}$$

La suposición de que el movimiento es rectilíneo es una aproximación. Si una hace las cuentas correctamente aparece un factor $\frac{1}{2}$ luego podemos usar para este segundo hamiltoniano $H_2 = \left(\frac{g_s}{2m^2c^2}\right) \frac{d[e\phi]}{dr} \sigma \bullet \mathbf{l}$

Vamos a usar ahora la teoría de perturbaciones a primer orden para estimar la importancia de estas dos contribuciones. Vamos a usar en ambos casos cómo H_0 la solución para átomos hidrogenoides.

$$H_1 = -\frac{p_e^4}{8m_e^3c^2} = -\frac{1}{2m_e} \left(H_0 + \frac{Ze^2}{r}\right) \left(H_0 + \frac{Ze^2}{r}\right)$$

de tal forma que

$$\begin{aligned} \langle Nlm|H_1|Nlm \rangle &= -\frac{1}{2m_e} \langle Nlm|(H_0 + \frac{Ze^2}{r})(H_0 + \frac{Ze^2}{r})|Nlm \rangle = \\ &= -\frac{1}{2m_e} \left\{ E_{Nl}^2 + 2E_{Nl}Ze^2 \langle Nlm|\frac{1}{r}|Nlm \rangle + (Ze^2)^2 \langle Nlm|\frac{1}{r^2}|Nlm \rangle \right\} \end{aligned}$$

Habíamos calculado previamente que $E_n = -\frac{m_e c^2 (Z\alpha)^2}{2N^2}$, $\langle Nlm|\frac{1}{r}|Nlm \rangle = \frac{Z}{a_0 N^2}$ y $\langle Nlm|\frac{1}{r^2}|Nlm \rangle = \frac{Z^2}{a_0^2 N^3 (l+1/2)}$ de tal forma que

$$\langle Nlm|H_1|Nlm \rangle = -\frac{1}{2m_e} \left\{ \left(\frac{m_e c^2 (Z\alpha)^2}{2N^2}\right)^2 - 2Z^2 e^2 \frac{m_e c^2 (Z\alpha)^2}{2a_0 N^4} + \frac{Z^4 e^4}{a_0^2 N^3 (l+1/2)} \right\}$$

recordando que $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c}$ y que $a_0 = \frac{\hbar}{m_e \alpha} = \frac{\hbar^2}{m_e e^2}$ podemos escribir el valor de expectación de H_1 cómo

$$\langle Nlm|H_1|Nlm \rangle = -\frac{m_e c^2 (Z\alpha)^4}{2N^3} \left\{ \frac{1}{l+1/2} - \frac{3}{4N} \right\}$$

Notar que el spin del electrón no entra para nada en este corrimiento de energía. Para estimar el valor de expectación de H_2 usaremos para el potencial central $\frac{Ze^2}{r}$ de tal forma que $\left(\frac{g_s}{2m^2c^2}\right) \frac{d[e\phi]}{dr} \sigma \bullet \ll \approx \left(\frac{g_s}{2m^2c^2}\right) \sigma \bullet \ll \frac{1}{r^3}$. Aquí usaremos los autoestados del operador J que hemos calculado hace poco. Usaremos que $\mathbf{S} + \mathbf{L} = \mathbf{J}$ y por lo tanto $\mathbf{J}^2 = \mathbf{L}^2 + \mathbf{S}^2 + 2\mathbf{L} \bullet \mathbf{S}$ de donde deducimos que $\mathbf{L} \bullet \mathbf{S} = \frac{1}{2} \{\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2\}$ de tal forma que

$$\begin{aligned} (\mathbf{L} \bullet \mathbf{S}) \psi_{j=l+1/2, s=1/2} &= \frac{\hbar^2}{2} \{(l+3/2)(l+1/2) - l(l+1) - 3/4\} \psi_{j=l+1/2, s=1/2} \\ &= \frac{\hbar^2}{2} l * \psi_{j=l+1/2, s=1/2} \\ (\mathbf{L} \bullet \mathbf{S}) \psi_{j=l-1/2, s=1/2} &= \frac{\hbar^2}{2} \{(l+1/2)(l-1/2) - l(l+1) - 3/4\} \psi_{j=l-1/2, s=1/2} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2} (l+1) * \psi_{j=l-1/2, s=1/2} \end{aligned}$$

de tal forma que el valor de expectación de H_2 nos da

$$\langle Nlm|H_2|Nlm \rangle = \frac{Ze^2}{2m^2c^2} \frac{\hbar^2}{2} \left\{ \begin{matrix} (l) \\ -(l+1) \end{matrix} \right\} \int_0^\infty dr r^2 |R_{NL}(r)|^2 \frac{1}{r^3} \text{ para } \left\{ \begin{matrix} (j = l + 1/2) \\ (j = l - 1/2) \end{matrix} \right\}$$

El valor de expectación de $\frac{1}{r^3}$ vale

$$\langle Nlm|\frac{1}{r^3}|Nlm \rangle = \frac{Z^3}{a_0^3 N^3 l(l+1)(l+1/2)} \text{ de tal forma que}$$

$$\langle Nlm|H_2|Nlm \rangle = \frac{1}{4} mc^2 (Z\alpha)^4 \frac{\left\{ \begin{matrix} (l) \\ -(l+1) \end{matrix} \right\}}{a_0^3 N^3 l(l+1)(l+1/2)}$$

si combinamos los efecto de H_1 y H_2 obtenemos que

$$\langle Nlm|H_1 + H_2|Nlm \rangle = -\frac{1}{4} mc^2 (Z\alpha)^4 \frac{1}{N^3} \left\{ \frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4N} \right\}$$

Al combinarlos hemos hecho un error cuando $l = 0$ (notar que $\langle H_2 \rangle$ parece ser cero si $l = 0$ pero tambien aparece un cero en el denominador).

Si uno hace las cuentas bien (via Dirac) el resultado que se obtiene es el mismo que he escrito mas arriba para $l = 0$) lo cual hace que el efecto neto sobre los estados $N = 2, n = 0, L = 1, 1/2$ y $N = 2, n = 1, l = 0, 1/2$ sea el mismo, siguen degenerados.

Mostrar cómo es el splitting graficamente (el ${}^2P_{1/2}$ baja respecto del ${}^2P_{3/2}$ por el spin-orbita, que no altera al ${}^2S_{1/2}$ pero el efecto del termino relativista los baja a todos y degenera los que tiene $J = 1/2$)

En 1947 con el desarrollo de las microndas se vio que existia un pequeño splitting que cuando fue posible calcular con la QEGD resulto ser de orden $mc^2 (Z\alpha)^4 \alpha \ln \alpha$. (y que se debia a la interacción del electron con su propio campo electromagnético).

10.1 Efecto Zeeman

Vamos a ver ahora que es lo que pasa si colocamos un átomo hidrogenoide en presencia de una campo magnético. El hamiltoniano de acoplamiento con el campo magnético es del tipo $H_1 = \frac{e}{2mc} (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \cdot \mathbf{B}$. y vamos a considera cómo $H_0 = \frac{p^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r} + \frac{1}{2m^2c^2} \frac{Ze^2}{r^3} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$. Incluyo el termino $L.S$ porque conozco sus autofunciones que estan etiquetadas por N, L, S, J, M_J . El valor de expectación de H_1 sera (considero que le campo magnético esta en la dirección z)

$$\begin{aligned} \langle NJM_JLS|H_1|NJM_JLS \rangle &= \frac{e}{2mc} B \langle NJM_JLS|(J_z + S_z)|NJM_JLS \rangle \\ &= \frac{e}{2mc} B \{J_z + \langle NJM_JLS|S_z|NJM_JLS \rangle\} \end{aligned}$$

de tal forma que el trabajo es ahora evaluar el valor de expectación de S_z para lo cual debemos escribir explícitamente las funciones de onda en términos de las funciones de onda de spin. Empiezo con el estado que tiene $J = L + 1/2$

$$\begin{aligned} & \langle \sqrt{\frac{(l+m+1)}{2l+1}} Y_{lm} \chi_+ + \sqrt{\frac{(l-m)}{2l+1}} Y_{lm+1} \chi_- | S_z | \sqrt{\frac{(l+m+1)}{2l+1}} Y_{lm} \chi_+ + \sqrt{\frac{(l-m)}{2l+1}} Y_{lm+1} \chi_- \rangle = \\ & = \frac{\hbar}{2} \left\{ \frac{(l+m+1)}{2l+1} - \frac{(l-m)}{2l+1} \right\} = \frac{\hbar}{2} \frac{2m+1}{2l+1} = \hbar \frac{M_J}{2l+1} \end{aligned}$$

Para $J = L - 1/2$ obtenemos

$$\begin{aligned} & \langle \sqrt{\frac{(l-m)}{2l+1}} Y_{lm} \chi_+ - \sqrt{\frac{(l+m+1)}{2l+1}} Y_{lm+1} \chi_- | S_z | \sqrt{\frac{(l-m)}{2l+1}} Y_{lm} \chi_+ + \sqrt{\frac{(l+m+1)}{2l+1}} Y_{lm+1} \chi_- \rangle = \\ & = \frac{\hbar}{2} \left\{ \frac{(l-m)}{2l+1} - \frac{(l+m+1)}{2l+1} \right\} = -\frac{\hbar}{2} \frac{2m+1}{2l+1} = -\hbar \frac{M_J}{2l+1} \end{aligned}$$

(en ambos casos use que $M_J = m + 1/2$) de tal forma que el corrimiento de energía que se obtiene es

$$\Delta E = \frac{e\hbar}{2mc} B \left\{ M_J \pm \frac{M_J}{2l+1} \right\}$$

Mostrar graficamente que es lo que esto significa

¿Que es lo que pasaria si el campo magnético es muy grande, tal que el efecto e H_1 es mucho mas grande que el splitting debido al termino $L.S$?

En este caso conviene usar un H_0 distinto (el del átomo hidrogenoide) y etiquetar las funciones de onda con N, L, S, M_L, M_S en la cual el término debido al campo magnético es diagonal (i.e. estas autofunciones son funciones del nuevo $H_0 + H_1$ y sus autovalores valen directamente $E_{NL} + \frac{e}{2mc} B(M_L + 2M_S)$). Si uno quiere incluir el efecto del termino $L.S$ habra que trabajar mas y esto por ahora queda fuera de lo que estudiaremos.

Hay un efecto que por mas que es muy chico creo que vale la pena que se los cuente y es la interacción hiperfina (tiene que ver con una transición muy importante en astrofísica). El núcleo tiene tambien un spin y por lo tanto un momento magnético. El estado que es interesante es el estado fundamental del átomo de hidrogeno (que tiene $L = 0$) de tal forma que el unico acoplamiento entre momentos magnéticos que puede aparecer es con el spin del electrón., es decir aparece un acoplamiento del tipo $S : I$ (si I es el spin del nucleón). No voy a hacer las cuentas, solo les contare el resultado. Uno obtiene un splitting entre los dos posibles valores de sumar $F = J + I$ (que vale cero y uno y dado que el signo del acoplamiento es similar al spin-orbita el de $F = 0$ queda abajo del que tiene $F = 1$) (es $g_N = 5.56$) (el valor de $S.I$ nos da cómo e el caso del spin orbita o $-I$ o $+(I + 1)$)

$$\Delta E = \frac{2}{3} g_N \frac{m_e}{M_N} (Z\alpha)^4 m c^2 \frac{1}{N^3} \left(\frac{S.I}{\hbar^2} \right) \approx \frac{2}{3} * 5.56 * \frac{1}{1840} \frac{1}{137^4} . 511 MeV * 2 = -.59 * 10^{-5} eV$$

que da , si uno hace la cuenta que $\lambda = 21.4cm$

10.2

Atomo de Helio

Queremos estudiar el átomo de He. Vamos a suponer el núcleo fijo en el origen (cómo si su masa fuese infinita, hacer la separación de variables para tres coordenadas es muy complicado) y la única interacción que consideraremos será la eléctrica entre los electrones entre sí y con el núcleo. El hamiltoniano que describe el sistema será

$$H = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$$

donde m es la masa del electrón. Este hamiltoniano lo podemos escribir cómo $H = H^{(1)} + H^{(2)} + V$ donde $H^{(i)} = \frac{p_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i}$ y $V = \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$. Vamos a hacer las cuentas con la carga del núcleo cómo Z y haremos $Z = 2$ al final. Si ignoramos el término de interacción podríamos escribir las autofunciones cómo $u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \phi_{N_1 l_1 m_1}(\mathbf{r}_1) \phi_{N_2 l_2 m_2}(\mathbf{r}_2)$ para la ecuación $[H^{(1)} + H^{(2)}] u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ donde la energía $E = E_{N_1} + E_{N_2}$ sabiendo que $E_{N_1} = -\frac{mc^2}{2}(Z\alpha)^2 \frac{1}{N_1^2}$. En esta aproximación el estado fundamental del He tendrá una energía $E = 2E_1 = -mc^2(2\alpha)^2 = -108.8eV$. El primer estado excitado corresponderá a tener un electrón en $N = 1$ y otro con $N = 2$ por lo que $E = E_1 + E_2 = -54.4 - 13.6 = -68eV$. La energía de ionización (es decir para remover un electrón hasta el infinito) es de $54.4eV$. Notar que esta energía está por debajo de mandar dos electrones a la capa $N = 2$.

Los dos electrones deben tener una función de onda completamente antisimétrica. Por lo tanto el estado fundamental del sistema tiene una sola posibilidad, i.e.

$$u_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \phi_{100}(r_1) \phi_{100}(r_2) \chi_{\text{singlete}}$$

es decir la función de onda espacial será simétrica y la de spin antisimétrica. Notemos que en este caso la función de onda espacial antisimétrica es idénticamente nula!!! Recordemos que $\chi_{\text{singlete}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \chi_+^{(1)} \chi_-^{(2)} - \chi_-^{(1)} \chi_+^{(2)} \}$ tienen spin total cero.

Para los primeros estados excitados tenemos dos posibilidades (considerando aún $V = 0$): que espacialmente sea simétrica o que sea antisimétrica. Cada una de estas funciones espaciales deberemos multiplicarlas por funciones de onda de spin con la simetría opuesta (para que el producto sea antisimétrico), i.e.

$$u_1^{(s)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \phi_{100}(r_1) \phi_{21m}(r_2) + \phi_{21m}(r_1) \phi_{100}(r_2) \} \chi_{\text{singlete}}$$

$$u_1^{(a)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \phi_{100}(r_1) \phi_{21m}(r_2) - \phi_{21m}(r_1) \phi_{100}(r_2) \} \chi_{\text{tripleto}}$$

con χ_{tripleto} correspondiendo a las tres funciones de onda que tienen spin uno i.e. $\chi_+^{(1)} \chi_+^{(2)}$; $\frac{1}{\sqrt{2}} \{ \chi_+^{(1)} \chi_-^{(2)} + \chi_-^{(1)} \chi_+^{(2)} \}$ y $\chi_-^{(1)} \chi_-^{(2)}$

La presencia de V puede ser tratada cómo una perturbación en primer orden. Empiezo calculando para el estado fundamental. cómo V no uncluye el spin me dara directametne

$$\Delta E_{gs} = \int d^3r_1 d^3r_2 u_0^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} u_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

Notemos que podriamos definir el potencial generado por el electrón 1 cómo $U(r_2) = \int d^3r_1 |\phi_{100}(r_1)|^2 \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$ y el corrimiento de energía es directamente $\Delta E_{gs} = \int d^3r_2 |\phi_{100}(r_2)|^2 U(r_2)$ i.e. la energía de interacción del segundo electrón con el potencial generado por el primero. Si tenemos en cuenta que $\phi_{100} = \frac{2}{\sqrt{4\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \exp(-Zr/a_0)$ y que $\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \frac{1}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \theta}}$ vemos que tenemos que hacer las integrales angulares con cierto cuidado. Supongo que elijo r_1 en el eje z para la integración sobre los ángulos asociados con r_2 por lo que sera

$$\begin{aligned} \int d\Omega_2 \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^1 d(\cos \theta) \frac{1}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \theta}} = \\ &= -2\pi \frac{1}{r_1 r_2} \left[\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \theta} \right]_{\cos \theta = -1}^{\cos \theta = 1} = \frac{2\pi}{r_1 r_2} \{r_1 + r_2 - |r_1 - r_2|\} \end{aligned}$$

La integral sobre $d\Omega_1$ es trivial porque nada depende de ese ángulo y nos da 4π . Nos queda finalmente la integral sobre los dos radios que vale

$$\begin{aligned} \Delta E &= 8e^2 \left(\frac{Z}{a_0}\right)^6 \int_0^\infty r_1 dr_1 \exp(-2Zr_1/a_0) \int_0^\infty r_2 dr_2 \exp(-2Zr_2/a_0) \{r_1 + r_2 - |r_1 - r_2|\} = \\ &= 8e^2 \left(\frac{Z}{a_0}\right)^6 \int_0^\infty r_1 dr_1 \exp(-2Zr_1/a_0) \\ &\quad \left\{ 2 \int_0^{r_1} r_2^2 dr_2 \exp(-2Zr_2/a_0) + 2r_1 \int_{r_1}^\infty r_2 dr_2 \exp(-2Zr_2/a_0) \right\} \end{aligned}$$

dado que $r_1 + r_2 - |r_1 - r_2| = 2r_1$ si $r_1 > r_2$ y es $r_1 + r_2 - |r_1 - r_2| = 2r_2$ si $r_1 < r_2$

Dado que

$$\int_0^x \exp(-\alpha r) r^2 dr = -\frac{e^{-x\alpha} \alpha^2 x^2 + 2e^{-x\alpha} \alpha x + 2e^{-x\alpha} - 2}{\alpha^3} \text{ y } \int_x^\infty \exp(-\alpha r) r dr = \left(\frac{e^{-x\alpha} \alpha x + e^{-x\alpha}}{\alpha^2} \right)$$

$$\text{El } \{ \} \text{ vale } 2 \left(-\frac{e^{-x\alpha} \alpha^2 x^2 + 2e^{-x\alpha} \alpha x + 2e^{-x\alpha} - 2}{\alpha^3} + \frac{e^{-x\alpha} \alpha x^2 + x e^{-x\alpha}}{\alpha^2} \right) = -2 \frac{e^{-x\alpha} \alpha x + 2e^{-x\alpha} - 2}{\alpha^3}$$

de tal forma que la integral que nos queda es

$$-\frac{2}{\alpha^3} \int_0^\infty (e^{-2x\alpha} \alpha x + 2e^{-2x\alpha} - 2e^{-x\alpha}) x dx = \frac{5}{2\alpha^5}$$

de tal forma que

$$\Delta E = 8e^2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^6 \frac{5}{2 \left(\frac{2Z}{a_0} \right)^5} = \frac{5}{8} \frac{Ze^2}{a_0} = \frac{5}{4} \frac{mc^2 \alpha^2}{2} Z$$

Esta es una contribución positiva (se debe a la repulsión entre los dos electrones) que cuando $Z = 2$ nos da $34eV$ de tal forma que obtenemos para $E \approx (-108.8 + 34) eV = -74.8eV$ que se compara bastante bien con el valor experimental de $-78.975eV$. Notemos que hay un efecto que no hemos tenido en cuenta y es el screening. Si escribimos la energía total como función de Z es

$$E + \Delta E = -\frac{mc^2 \alpha^2}{2} (2Z^2 - \frac{5}{4}Z)$$

uno ve que si supone por ejemplo que hay que usar $Z - 1/2$ en lugar de Z se obtiene mejor ajuste

Veamos ahora que es lo que pasa con los estados excitados. Dado que la interacción conmuta con L_z vamos a calcular el shift solo para $m = 0$. El corrimiento en la energía sera

$$\begin{aligned} \Delta E_1^{(s,t)} &= \frac{e^2}{2} \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 [\phi_{100}^*(r_1) \phi_{210}^*(r_2) \pm \phi_{210}^*(r_1) \phi_{100}^*(r_2)] \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} * \\ &\quad [\phi_{100}(r_1) \phi_{210}(r_2) \pm \phi_{210}(r_1) \phi_{100}(r_2)] \\ &= e^2 \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \phi_{100}(r_1)^2 |\phi_{210}(r_2)|^2 \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} + \\ &\quad \pm e^2 \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \phi_{100}^*(r_1) \phi_{210}^*(r_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_{210}(r_1) \phi_{100}(r_2) \\ &= J_{21} \pm K_{21} \end{aligned}$$

Vemos que J_{21} tiene un aspecto similar al que hemos evaluado para el

estado fundametal (es decir una partícula se mueve en el potencial generado por la otra), el segundo termino tiene un aspecto que deriva del Principio de Pauli. Para evaluar estas integrales en forma precisa (cosa que no voy a hacer) les resultaria util una expansión que se usa en FT1, i.e.

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \frac{1}{r_1} \sum_{L=0}^{\infty} \left(\frac{r_2}{r_1} \right)^L P_L(\cos \theta) \text{ si } r_1 > r_2 \text{ cambiando } r_1 \leftrightarrow r_2 \text{ si } r_1 < r_2$$

Es entonces

$$\int \int d\Omega_1 d\Omega_2 \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \sum_{L=0}^{\infty} \frac{r_{<}^L}{r_{>}^{L+1}} \int \int d\Omega_1 d\Omega_2 P_L(\cos \theta)$$

y dado que $\frac{1}{2} \int_{-1}^1 d(\cos \theta) P_L(\cos \theta) = \delta_{L0}$ (recordar que $\frac{1}{2} \int_{-1}^1 d(\cos \theta) P_L(\cos \theta) P_{L'}(\cos \theta) = \frac{\delta_{LL'}}{2L+1}$) nos queda

$$\int \int d\Omega_1 d\Omega_2 \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = 16\pi^2 \sum_{L=0}^{\infty} \frac{r_{<}^L}{r_{>}^{L+1}}$$

que nos permitiría plantear las integrales radiales que nos quedarían por hacer.

Volvamos al cálculo de la corrección de energía. Las integrales J_{21} y K_{21} son positivas (notemos que cuando uso la función de onda espacial antisimétrica esta sentiría menos la repulsión coulombiana que la que es espacialmente simétrica, de tal forma que el triplete (que es espacialmente antisimétrica por ser simétrica en spin) debe sentir menos repulsión coulombiana que el singlete y por lo tanto estar más baja en energía).

Aquí ha aparecido un efecto que es extremadamente importante: debido a Pauli la interacción coulombiana genera efectos completamente distintos sobre estados con distintos espines. Uno puede tener en cuenta ambos efectos introduciendo lo que se llama una fuerza de intercambio. Notemos que $S^2 = s_1^2 + s_2^2 + 2s_1 \bullet s_2$ lo cual implica que $2s_1 \bullet s_2 = S^2 - s_1^2 - s_2^2$ de tal forma que sobre un estado de spin uno es $2s_1 \bullet s_2 = 1/2$ y sobre un estado de spin cero es $2s_1 \bullet s_2 = -3/2$ de tal forma que $\frac{(1+4s_1 \bullet s_2)}{2}$ da 1 actuando sobre un estado de spin uno y -1 actuando sobre un estado de spin cero. Podemos entonces escribir

$$\Delta E_{Nl} = J_{Nl} - \frac{(1 + 4s_1 \bullet s_2)}{2} K_{Nl}$$

Esta relación entre el spin y la interacción de Coulomb es el origen de los fenómenos magnéticos, es muy importante. (la interacción electrostática es mucho mayor que la interacción entre momentos magnéticos)