

## MECANICA CUANTICA

En la mecánica clásica el estado de un sistema se describe en un instante determinado dando todas sus coordenadas  $q$  y sus velocidades  $\dot{q}$ . En mecánica cuántica el estado de un sistema se define dando una determinada función (en general compleja) de las coordenadas, con la particularidad que el cuadrado del módulo de esta función determina la distribución de probabilidades de los valores de las coordenadas,  $|\Psi|^2 dq = \Psi\Psi^* dq$ . Esta expresión nos da la probabilidad de que una medición realizada sobre el sistema, dé como resultado el valor de sus coordenadas en el elemento  $dq$  del espacio de configuraciones. La función  $\Psi$  se llama función de onda del sistema.

### OPERADORES

Una variable dinámica que puede ser medida, se denomina en la cuántica un observable y es representado por un operador matemático. Un operador es un ente matemático que realiza una acción sobre una función.

En general cuando un operador actúa sobre una función (la cual puede ser compleja), el resultado es otra función  $\hat{A}f = g$ , el operador  $A$  actúa sobre la función  $f$  y el resultado es la función  $g$ . Pero, en ciertos casos el resultado es la misma función multiplicada por una constante, a estas funciones se las denomina autofunciones y a las constantes autovalores del operador.

$$\hat{A}f_n = w_n f_n$$

con  $w$  constante, a esta ecuación se la conoce como ecuación de autovalores.

En general la ecuación de autovalores son  $\hat{A}f_n = w_n f_n$ , donde las autofunciones  $f_n$  y los autovalores  $w_n$  son todos distintos, formando las autofunciones un conjunto completo de funciones del operador. Luego podemos desarrollar cualquier función  $g$  como una combinación lineal de todas las autofunciones

$$g = \sum_n c_n f_n \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Un caso especial es cuando un conjunto de autofunciones tienen el mismo autovalor

$$\hat{A}f_n = w f_n \quad n = 1, 2, \dots, k$$

a este conjunto de autofunciones se lo denomina degenerado.

### CONMUTADOR

Se define el conmutador de dos operadores como

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$$

de la definición de conmutador se puede concluir que si dos operadores conmutan, tienen el mismo conjunto de autofunciones.

## OPERADORES DE LA MECÁNICA CUÁNTICA

En la mecánica cuántica el operador posición está representado por

$$\hat{x} \rightarrow x \text{ para una dimensión en coordenadas cartesianas}$$

$$\hat{\vec{r}} \rightarrow \vec{r} \text{ para el caso tridimensional}$$

El operador cantidad de movimiento lineal o momento lineal está representado por

$$\hat{p}_x \rightarrow -i\hbar \frac{d}{dx} \text{ para una dimensión en coordenadas cartesianas}$$

$$\hat{\vec{p}} \rightarrow -i\hbar \nabla \text{ para el caso tridimensional}$$

donde  $\hbar$  es la constante de Planck dividida por dos pi,  $\hbar = h/2\pi$ .

El operador energía cinética de una partícula de masa  $m$ ,  $\hat{E}_c = \frac{1}{2} \frac{\hat{\vec{p}} \cdot \hat{\vec{p}}}{m}$  queda

$$\hat{E}_c = \frac{1}{2m} \left( -i\hbar \frac{d}{dx} \right)^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \text{ para una dimensión}$$

$$\hat{E}_c = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \text{ para el caso tridimensional}$$

El operador para la energía total del sistema es el operador Hamiltoniano

$$\hat{H} = \hat{E}_c + \hat{E}_p$$

para una partícula de masa  $m$  moviéndose en una dimensión en coordenadas cartesianas es

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)$$

y si la partícula se mueve en el espacio tridimensional su Hamiltoniano es

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r})$$

## ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER

Para un sistema físico en la mecánica cuántica, la función de onda  $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, t)$  determina completamente el estado del sistema en un tiempo  $t$ , esto significa que no sólo define las propiedades del sistema en dicho instante, sino que también determina su comportamiento en todos los instantes futuros, naturalmente sólo con el grado de plenitud que permite la mecánica cuántica.

La función de onda de un sistema se encuentra resolviendo la ecuación de Schrödinger

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

a esta ecuación se la conoce como la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo y  $\Psi$  es la función de onda dependiente del tiempo.

Los estados de un sistema en el cual el Hamiltoniano no depende explícitamente del tiempo, posee valores de energía con valores determinados, estos estados se llaman estados

estacionarios del sistema. Estos estados se describen por medio de funciones de onda  $\phi(\vec{r})$ , las cuales son soluciones de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo.

$$\hat{H}\phi_n = E_n\phi_n$$

esta es una ecuación de autovalores del operador Hamiltoniano, en la cual  $\phi_n$  son las autofunciones y  $E_n$  los autovalores de la energía.

Los valores de energía ( $E_n$ ) son números reales, y las funciones de onda ( $\phi_n$ ) forman un conjunto completo de funciones ortonormales, de tal forma que

$$\int_{\text{todo el espacio}} \phi_n^* \phi_m d\vec{\tau} = \delta_{nm}$$

donde  $\delta_{ij}$  es la función delta de Kronecker,  $\delta_{nm} = 1$  si  $n = m$ ,  $\delta_{nm} = 0$ , si  $n \neq m$

Se define como estado fundamental de un sistema, al estado estacionario que posee el menor de todos los valores posibles de energía.

Las funciones de onda dependiente del tiempo son

$$\Psi_n(\vec{r}, t) = \phi_n(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}$$

La distribución de las probabilidades de las coordenadas en un estado estacionario está determinada por el cuadrado del módulo de la función de onda  $|\Psi_n|^2 = |\phi_n|^2$ , y esta distribución no depende del tiempo.

El valor medio o valor de expectación de cualquier magnitud física, cuyo operador no dependa explícitamente del tiempo es

$$\langle A \rangle = \int \Psi_n^* \hat{A} \Psi_n d\vec{\tau} = \int \phi_n^* \hat{A} \phi_n d\vec{\tau}$$

## NOTACIÓN DE DIRAC

Una notación más simplificada es la notación de Dirac, en la cual representamos las integrales como

$$\langle m | \hat{A} | n \rangle = \int \phi_m^* \hat{A} \phi_n d\vec{\tau}$$

el símbolo  $|n\rangle$  se denomina ket, y representa a la función de onda  $\phi_n$ , y el símbolo  $\langle m|$  se denomina bra y representa a el complejo conjugado de la función de onda  $\phi_m^*$ .

## MOMENTO ANGULAR

El operador momento angular está representado por

$$\hat{L} \rightarrow \vec{r} \times (-i\hbar \nabla)$$

Es importante destacar que en mecánica cuántica, es importante conocer el cuadrado del módulo del operador momento angular  $\hat{L}^2$ , y una componente de este la que elegimos como la componente z,  $\hat{L}_z$ . Para analizar el momento angular de una partícula es conveniente trabajar en coordenadas esféricas, con lo cual nuestros operadores de interés quedan

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

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

notemos que estos dos operadores sólo dependen de las dos coordenadas angulares.

Ambos operadores tienen el mismo conjunto de autofunciones, las cuales se denominan armónicos esféricos

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos(\theta)) (-1)^{|m+|m|/2}$$

donde  $P_l^{|m|}(\cos(\theta))$  es el polinomio asociado de Legendre normalizado.

Las ecuaciones de autovalores quedan

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

$$\hat{L}_z Y_{lm} = m\hbar Y_{lm}$$

Donde  $l$  puede ser cero o un entero positivo, y  $m$  tiene sus valores restringidos a la condición  $|m| \leq l$ , o  $m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$

Un estado cuántico representado por la función  $Y_{lm}$ , lo representaremos como  $|lm\rangle$ .

## ATOMO DE HIDRÓGENO

Consideremos el problema de dos cuerpos el electrón de masa  $m_e$  y el protón de masa  $m_p$  siendo ésta aproximadamente 2000 veces mayor a la masa del electrón. La masa reducida del sistema es  $\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \cong m_e$ . El centro de masa del sistema se encuentra muy próximo a la posición del protón, por lo que se considerará la energía cinética de la masa reducida  $\hat{E}_C = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_\mu^2$ . La energía potencial del sistema es la energía potencial coulombiana de dos partículas cargadas, por lo tanto la energía potencial es función del módulo de la distancia de separación de las dos partículas  $\hat{E}_p = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ .

La ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno queda

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \phi - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \phi = E \phi$$

si la escribimos en coordenadas esféricas

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{L^2}{r^2 \hbar^2} \right) \phi - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \phi = E\phi$$

Si utilizamos separación de variables para la función de onda en una parte radial y otra angular  $\phi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$ , y recordamos que los armónicos esféricos son autofunciones del operador  $L^2$ , obtenemos la siguiente ecuación de Shrödinger para la parte radial

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \frac{2}{r} \frac{\partial R}{\partial r} + \frac{\partial^2 R}{\partial r^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} R \right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} R = ER$$

Las funciones de onda radiales son  $R_{nl}(r) = \sqrt{\frac{(n-l+1)!}{2n[(n+l)!]}} e^{-\rho/2} \rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$

Donde  $\rho = \frac{2Z^2 e^4}{n\hbar^2} r$  y  $L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$  es el polinomio asociado de Laguerre

Los números cuánticos  $nlm$  pueden tomar los siguientes valores

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, 4, \dots \\ l &= 0, 1, 2, \dots, n-1 \\ m &= -l, -l+1, \dots, l-1, l \end{aligned}$$

Los valores de los autovalores de la energías asociados con la función de onda radial son  $E_n = -\frac{\mu Z^2 e^4}{2\hbar^2 n^2}$ .

Como se ve, para cada valor de  $n$ , tenemos  $n$  valores distintos de  $l$ , y para cada uno de estos valores de  $l$  tenemos  $2l+1$  valores de  $m$ , con lo cual resulta que para cada nivel energético del átomo de hidrógeno  $E_n$  le corresponden  $n^2$  funciones de onda  $\phi_{nlm}$ , esto es que cada nivel energético tiene un grado de degeneración de  $n^2$ .

## ESPIN

Las partículas cuánticas tiene un movimiento angular intrínseco, aparte del momento angular orbital; a este momento angular intrínseco se lo denomina momento angular de espín o simplemente espín. Los operadores de interés relacionados con el espín son  $\hat{S}^2$  el cuadrado del módulo del momento angular total de espín de la partícula y  $\hat{S}_z$  correspondiente a la componente z del momento angular de espín de la partícula.

Como el espín es un momento angular, los valores propios o autovalores de  $\hat{S}^2$  son

$$s(s+1)\hbar^2 \quad \text{con } s = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$$

y los  $\hat{S}_z$  son

$$m_s \hbar \quad \text{con } m_s = -s, -s+1, \dots, s-1, s$$

Los electrones tienen un único valor de espín  $s = \frac{1}{2}$ , con lo cual los valores propios de la componente z del espín son  $-\frac{1}{2}\hbar$ , y  $+\frac{1}{2}\hbar$ ; los valores de  $m_s = +\frac{1}{2}$  corresponden al espín hacia arriba o espín up, y los valores de  $m_s = -\frac{1}{2}$  corresponden al espín hacia abajo o espín down.

Las funciones propias o autofunciones de  $\hat{S}^2$  y  $\hat{S}_z$  se denotan con  $\alpha$  y  $\beta$  para el espín up y down respectivamente, tal que

$$\begin{aligned}\hat{S}_z\alpha &= +\frac{1}{2}\hbar\alpha & \hat{S}_z\beta &= -\frac{1}{2}\hbar\beta \\ \hat{S}^2\alpha &= \frac{3}{4}\hbar^2\alpha & \hat{S}^2\beta &= \frac{3}{4}\hbar^2\beta\end{aligned}$$

### **FUNCION DE ONDA COMPLETA DEL ELECTRÓN**

Si tomamos como variable de la cual dependen las funciones de onda del espín a  $m_s$ , tenemos  $\alpha = \alpha(m_s)$ , y  $\beta = \beta(m_s)$ . Podemos construir las funciones de onda completa para un electrón, incluyendo las variables espaciales y de espín  $\phi_{nlm_s}(r, \theta, \varphi, m_s)$

$$\begin{aligned}\phi_{nlm_s}(r, \theta, \varphi, m_s) &= R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)\alpha(m_s) \quad \text{para espín up} \\ \phi_{nlm_s}(r, \theta, \varphi, m_s) &= R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)\beta(m_s) \quad \text{para espín down}\end{aligned}$$

Con estos nuevos conjuntos de funciones de onda, la degeneración de los niveles de energía del átomo de hidrógeno pasa a ser  $2n^2$ .

### **PRINCIPIO DE INCERTEZA DE HEISENBERG**

El principio de incerteza de Heisenberg nos dice que

$$\Delta p \Delta x \approx h \quad \text{o} \quad \Delta E \Delta t \approx h$$

lo que nos dice que  $h$  es el volumen que ocupa un único estado en el espacio de la fase.