



APUNTE Y PROBLEMAS DE FÍSICA III

CARRERA:

LICENCIATURA EN QUÍMICA

**PROFESOR Mg. CARLOS A. CATTANEO
AUXILIAR Lic. ENRIQUE M. BIASONI**

CONTENIDOS:

Mecánica Clásica:

- Cinemática
- Dinámica
- Principios de conservación
- Langrangiano
- Ecuaciones de Lagrange
- Hamiltoniano
- Ecuaciones de Hamilton

Mecánica Cuántica :

- Operadores
- Ecuación de Schrödinger
- Momento angular
- Atomo de hidrogeno
- Espin
- Función de onda completa del electron
- Principio de incerteza de Heisenberg

Mecánica Estadística:

- Probabilidad Y Variables Estocasticas
- Procesos de Markov
- Densidad de probabilidad para sistemas de partículas
- Función de estructura
- Entropía
- Conjuntos estadísticos

Problemas:

- Guía N° 1 Mecánica clásica
- Guía N° 2 Mecánica cuántica
- Guía N° 3 Mecánica cuántica, perturbaciones
- Guía N° 4 Mecánica estadística

MECÁNICA CLÁSICA

CINEMATICA

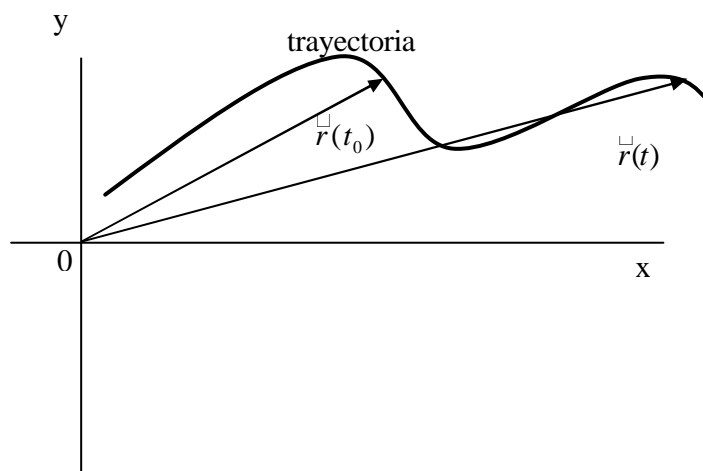
La cinemática estudia el movimiento de los cuerpos, sin tener en cuenta las causas que lo producen.

Antes de continuar establezcamos la diferencia entre un cuerpo y una partícula; el cuerpo posee masa (cantidad de materia) y dimensiones físicas las cuales corresponden con la forma de cuerpo (largo, ancho, espesor), mientras que la partícula es la simplificación del cuerpo, ya que tiene su masa pero no posee dimensiones físicas, o sea una partícula es un cuerpo sin dimensiones.

Para describir el movimiento de una partícula, lo primero que debemos considerar, es elegir un sistema de referencia respecto del cual vamos a describir el movimiento. A partir de este sistema de referencia, podemos indicar la posición de la partícula en función del tiempo usando el vector posición en coordenadas cartesianas

$$\vec{r}(t) = (x(t), y(t), z(t)).$$

Los puntos que va describiendo el vector posición en el espacio se denominan la trayectoria de la partícula.



La velocidad de la partícula es la derivada del vector posición respecto del tiempo

$$\vec{v}(t) = \frac{d\vec{r}}{dt}$$

y es un vector tangente a la trayectoria. La aceleración es la derivada de la velocidad respecto del tiempo

$$\vec{a}(t) = \frac{d\vec{v}}{dt}$$

la aceleración tiene tanto componentes tangenciales como componentes normales a la velocidad y a la trayectoria.

Si se conoce como varía la aceleración en función del tiempo para una partícula, y además sabemos su velocidad y posición para un tiempo t_0 (condiciones iniciales), podemos encontrar la velocidad y la posición del cuerpo en función del tiempo

$$\begin{aligned} \vec{v}(t) &= \vec{v}(t_0) + \int_{t_0}^t \vec{a}(t) dt \\ \vec{r}(t) &= \vec{r}(t_0) + \int_{t_0}^t \vec{v}(t) dt \\ \vec{r}(t) &= \vec{r}(t_0) + \int_{t_0}^t \vec{v}(t_0) + \int_{t_0}^t \vec{a}(t) dt dt \end{aligned}$$

DINÁMICA

La dinámica estudia la relación entre el movimiento de un cuerpo y las causas de este movimiento. El movimiento de un cuerpo es el resultado directo de sus interacciones con los otros cuerpos que lo rodean; las interacciones se describen convenientemente por un concepto matemático denominado fuerza.

La primera ley de Newton dice que un cuerpo permanece en reposo o en movimiento rectilíneo uniforme (la trayectoria es una recta y la velocidad del cuerpo se mantiene constante), a no ser que actúe una fuerza sobre él.

La segunda ley de Newton nos da la relación entre la fuerza aplicada a un cuerpo y la aceleración que éste adquiere, si la masa del cuerpo se mantiene constante

$$\vec{F} = m\vec{a}$$

La tercera ley de Newton dice que cuando dos partículas interactúan, la fuerza sobre una partícula es igual y opuesta a la fuerza sobre la otra.

$$\vec{F}_1 = -\vec{F}_2$$

Algunos ejemplos de fuerzas son:

- ? la fuerza de atracción gravitacional de la tierra, para cuerpos cercanos a la superficie terrestre, comúnmente denominada fuerza de gravedad, nos da el peso del cuerpo el cual es igual a la masa del cuerpo por la aceleración gravedad \vec{g} , que tiene un valor de $9,8 \text{ m/s}^2$ y apunta hacia el centro de la tierra

$$\vec{F}_g = m\vec{g}$$

- ? la fuerza elástica debida a un resorte, que es igual al producto de la constante elástica del resorte (característica de cada resorte) por el estiramiento del mismo cambiado de signo, esto indica que la fuerza elástica se opone al estiramiento

$$\vec{F}_e = -K(\vec{r} - \vec{r}_0)$$

donde \vec{r}_0 es el vector posición de equilibrio del resorte

- ? la fuerza eléctrica producida por un campo eléctrico \vec{E} sobre una partícula cargada con carga q

$$\vec{F}_E = q\vec{E}$$

- ? la fuerza magnética producida por un campo magnético \vec{B} sobre una partícula cargada con carga q y velocidad \vec{v}

$$\vec{F}_B = q\vec{v} \times \vec{B}$$

PRINCIPIOS DE CONSERVACIÓN

CANTIDAD DE MOVIMIENTO LINEAL

Se define cantidad de movimiento lineal o momentum lineal de una partícula al producto de su masa por la velocidad de la misma

$$\vec{p} = m\vec{v}$$

la derivada con respecto al tiempo de la cantidad de movimiento lineal de una partícula es la fuerza aplicada sobre la partícula

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = \frac{d(m\vec{v})}{dt} = \vec{F}$$

si la masa es constante, lo que obtenemos es la segunda ley de Newton.

Integrando esta expresión

$$\int_{\vec{p}_0}^{\vec{p}} d\vec{p} = \int_{t_0}^t \vec{F} dt$$

$$\vec{p} = \vec{p}_0 + \int_{t_0}^t \vec{F} dt = \vec{I}$$

Donde \vec{I} se llama impulso de la fuerza, se puede concluir que el cambio del momentum de una partícula es igual al impulso de la fuerza que actuó sobre la partícula. Si la fuerza es constante en el tiempo, el impulso es igual al producto de la fuerza, por el intervalo de tiempo durante el cual actúa la fuerza.

Cuando tenemos un sistema de varias partículas, la cantidad de movimiento lineal del sistema es la suma de las cantidades de movimiento de cada partícula.

$$\vec{P} = \vec{p}_1 + \vec{p}_2 + \vec{p}_3 + \vec{p}_4 + \dots + \sum_{i=1}^n \vec{p}_i$$

CONSERVACIÓN DE LA CANTIDAD DE MOVIMIENTO LINEAL

La cantidad de movimiento total de un sistema de partículas se conserva, si la fuerza externa resultante que actúa sobre el sistema es cero.

Esto nos dice que la cantidad de movimiento total inicial es igual a la cantidad de movimiento total final

$$\vec{P}_i = \vec{P}_f$$

TRABAJO

Consideremos una partícula se mueve a lo largo de una trayectoria cualquiera bajo la acción de una fuerza \vec{F} , y tengamos en cuenta intervalos de tiempos pequeños dt de tal forma que el camino recorrido por la partícula coincida con el desplazamiento $d\vec{r}$; definimos al trabajo efectuado por la fuerza \vec{F} durante el desplazamiento como

$$dw = \vec{F} \cdot d\vec{r}$$

El trabajo total de realizado por la fuerza \vec{F} entre los puntos A y B de una trayectoria es

$$W = \int_A^B \vec{F} \cdot d\vec{r}$$

ENERGÍA

ENERGÍA CINÉTICA

Se define como energía cinética de una partícula a la cantidad

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 \quad \text{o} \quad E_c = \frac{1}{2} \frac{\vec{p} \cdot \vec{p}}{m}$$

la variación de la energía cinética de una partícula entre un estado final y uno inicial es igual al trabajo realizado por las fuerzas externas sobre la partícula

$$\Delta E_c = E_{cf} - E_{ci} = W$$

ENERGIA POTENCIAL

En la naturaleza existen ciertas fuerzas que se denominan fuerzas conservativas, estas fuerzas se caracterizan porque el trabajo realizado por ellas no depende del camino, sino que dependen del punto inicial y final de la trayectoria. Otra propiedad de estas fuerzas es que se pueden escribir como menos el gradiente de una función del vector posición, a esa función se la denomina energía potencial $E_p(\vec{r})$

$$\vec{F}_{con} = -\nabla E_p(\vec{r})$$

Las fuerzas de atracción gravitacional y la fuerza elástica son fuerzas conservativas, cada una asociada a su respectiva energía potencial.

Para la fuerza de gravedad la energía potencial gravitatoria es

$$E_p = mgz$$

donde z es la altura de la partícula respecto de la superficie terrestre.

Para la fuerza elástica la energía potencial elástica es

$$E_p = \frac{1}{2} K |\vec{r} - \vec{r}_0|^2$$

Para fuerzas eléctricas donde el campo eléctrico lo produce una carga puntual q_1 que actúa sobre otra carga q_2 , las cuales están separadas una distancia r , la energía potencial eléctrica es

$$E_p = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{|\vec{r}|}$$

CONSERVACIÓN DE LA ENERGÍA

La suma de la energía cinética y potencial de una partícula se denomina energía total o energía mecánica

$$E = E_c + E_p$$

La energía mecánica de un sistema de partículas se conserva si las fuerzas que actúan sobre el sistema son conservativas.

Esto nos dice que la energía mecánica final es igual a la energía mecánica inicial

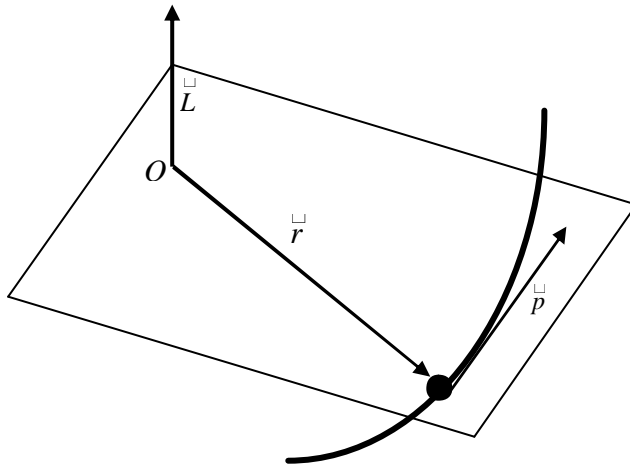
$$E_f = E_i$$

CANTIDAD DE MOVIMIENTO ANGULAR

Se define cantidad de movimiento angular o momentum angular con respecto a un punto O de una partícula de masa m que posee una cantidad de movimiento lineal \vec{p} , al producto vectorial del vector posición de la partícula respecto del punto O por la cantidad de movimiento lineal de la partícula

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$$

$$\vec{L} = m \vec{r} \times \vec{v}$$



La derivada de la cantidad de movimiento angular respecto del tiempo de una partícula es el torque de la fuerza aplicada sobre ella

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \vec{r} \times \vec{F}$$

Para un sistema de varias partículas la cantidad de movimiento angular del sistema es la suma de las cantidades de movimiento angular de cada partícula

$$\vec{L} = \vec{L}_1 + \vec{L}_2 + \vec{L}_3 + \dots + \sum_{i=1}^n \vec{L}_i$$

La derivada de la cantidad de movimiento angular respecto del tiempo de un sistema de partículas es el torque de las fuerzas externas aplicadas sobre el sistema

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \sum_{ex} \vec{r} \times \vec{F}_{ex}$$

CONSERVACIÓN DE LA CANTIDAD DE MOVIMIENTO ANGULAR

La cantidad de movimiento angular de un sistema de partículas se conserva, si el torque de la resultante de las fuerzas externa que actúan sobre el sistema de partículas es cero.

Esto nos dice que la cantidad de movimiento angular inicial del sistema es igual a la cantidad de movimiento angular final del sistema

$$\vec{L}_i = \vec{L}_f$$

LANGRANGIANO

Para un sistema de n partículas en el espacio se necesitan $3n$ coordenadas cartesianas, para definir la posición de n partículas; si se quiere especificar el estado total del sistema debemos conocer la $3n$ velocidades de las partículas o sea

$$(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_n, y_n, z_n, \dot{x}_1, \dot{y}_1, \dot{z}_1, \dots, \dot{x}_n, \dot{y}_n, \dot{z}_n)$$

Formular el problema en coordenadas cartesianas puede llegar a ser engorroso, por lo tanto conviene elegir otro mucho más simple, entonces es conveniente elegir un sistema de coordenadas generalizadas q_i y velocidades generalizadas $\dot{q}_i = \frac{dq_i}{dt}$, donde i varía de 1 hasta $3n$.

Se define luego la función de Lagrange o Lagrangiano $L(q, \dot{q})$, donde q es el conjunto de la i coordenadas generalizadas y \dot{q}_i el conjunto de la i velocidades generalizadas.

$$L(q, \dot{q}, t) = T(q, \dot{q}) - V(q, \dot{q}, t)$$

Donde T es la energía cinética del sistema y V la energía potencial.

Para sistemas conservativos tanto L como V no son funciones explícitas del tiempo.

ECUACIONES DE LAGRANGE

Las ecuaciones de movimiento, en término del Lagrangiano son ahora:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0$$

donde obtenemos $3n$ ecuaciones diferenciales de 2° orden, las cuales describen al sistema de partículas. El conjunto de estas $3n$ se conocen como ecuaciones de Lagrange.

HAMILTONIANO

Las $3n$ ecuaciones de Lagrange se pueden transformarse en $6n$ ecuaciones diferenciales de primer orden en la forma de Hamilton. Para definir el Hamiltoniano. Definamos primero el momento generalizado como

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}$$

Luego definimos a la función de Hamilton o Hamiltoniano, H como:

$$H = \sum_1^{3n} p_i \dot{q}_i - L$$

Para el caso de un sistema de fuerzas conservativo

$$H = T + V$$

o sea que el Hamiltoniano corresponde a la energía total de un sistema conservativo

ECUACIONES DE HAMILTON

Las ecuaciones de movimiento para un sistema conservativo en la forma de Hamilton resultan ser

$$\frac{\partial H}{\partial p_i} = \dot{q}_i \quad \frac{\partial H}{\partial q_i} = -\dot{p}_i$$

Estas son las ecuaciones de Hamilton que forman un sistema de $6n$ ecuaciones diferenciales de primer orden.

ESPACIO DE CONFIGURACIÓN

Cuando tenemos un sistema de n partículas sobre las cuales existen m restricciones de movilidad sobre algunas de las $3n$ coordenadas cartesianas, el sistema queda completamente determinado por s coordenadas generalizadas donde $s = 3n - m$. Luego, es posible describir el estado del sistema por un punto en el espacio s -dimensional, denominado espacio de configuración, donde cada una de las dimensiones corresponde a una coordenada generalizada q_i . La evolución temporal del sistema puede ser representada por una curva en el espacio de configuraciones, formada por los puntos que describen la configuración instantánea del sistema.

ESPACIO DE LA FASE

El espacio de la fase, es un espacio de $2s$ dimensiones, cuyos ejes son las s coordenadas generalizadas y los s momentos generalizados de un sistema dado. Cada punto de este espacio corresponde a un estado mecánico definido del sistema. Cuando el sistema está en movimiento, el punto representativo en el espacio de la fase describe una curva denominada trayectoria de la fase.

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, $|\psi|^2 dq$. 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 ψ 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 MECANICA CUANTICA

En la mecánica cuántica el operador posición está representado por

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

$$\hat{r} = r \text{ para el caso tridimensional}$$

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

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

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

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 , $\hat{E}_c = \frac{1}{2} \frac{\hat{p}^2}{m}$ 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

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

ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER

Para un sistema físico en la mecánica cuántica, la función de onda $\psi(\vec{r}, t)$ 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 ψ 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 $\psi_n(\mathbf{r})$, las cuales son soluciones de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo.

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

esta es una ecuación de autovalores del operador Hamiltoniano, en la cual ψ_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 (ψ_n) forman un conjunto completo de funciones ortonormales, de tal forma que

$$\int_{\text{todo el espacio}} \psi_n^* \psi_m d\tau = \delta_{nm}$$

donde δ_{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

$$\psi_n(\mathbf{r}, t) = \psi_n(\mathbf{r}) e^{-iE_n t / \hbar}$$

La distribución de las probabilidades de las coordenadas en un estado estacionario está determinada por el cuadrado del módulo de la función de onda $|\psi_n|^2 = |\psi_n|^2$, 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

$$\langle A \rangle = \int \psi_n^* \hat{A} \psi_n d\tau = \int \psi_n^* \hat{A} \psi_n.$$

NOTACIÓN DE DIRAC

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

$$\langle m | \hat{A} | n \rangle = \int \psi_m^* \hat{A} \psi_n d\tau$$

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

MOMENTO ANGULAR

El operador momento angular está representado por

$$\hat{L} = \mathbf{r} \times \hat{p}$$

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

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

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

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

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

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 $\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \approx m_e$. 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 $\hat{E}_C = \frac{\hbar^2}{2m}$. 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

$$\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi = E \psi$$

si la escribimos en coordenadas esféricas

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{L^2}{r^2} \right] \psi + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi = E \psi$$

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

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

Las funciones de onda radiales son $R_{nl}(r) = \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n! n! l!}} e^{-Zr/a_0} L_{n-l-1}^{2l+1}(Zr/a_0)$

Donde $\frac{2Z^2 e^4}{n^3 \hbar^2} r$ y $L_{n-l-1}^{2l+1}(Zr/a_0)$ es el polinomio asociado de Laguerre

Los números cuánticos nlm pueden tomar los siguientes valores

$$n = 1, 2, 3, 4, \dots$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

$$m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$$

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

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 ψ_{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 S^2 el cuadrado del módulo del momento angular total de espín de la partícula y 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 S^2 son

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

y los 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 S^2 y S_z se denotan con ψ y ϕ para el espín up y down respectivamente, tal que

$$\begin{aligned} S_z \psi &= \frac{1}{2}\hbar \psi & S_z \phi &= -\frac{1}{2}\hbar \phi \\ S^2 \psi &= \frac{3}{4}\hbar^2 \psi & S^2 \phi &= \frac{3}{4}\hbar^2 \phi \end{aligned}$$

FUNCION DE ONDA COMPLETA DEL ELECTRÓN

Si tomamos como variable de la cual dependen las funciones de onda del espín a m_s , tenemos $\psi(r, \theta, \phi, m_s)$, y $\phi(r, \theta, \phi, m_s)$. Podemos construir las funciones de onda completa para un electrón, incluyendo las variables espaciales y de espín

$$\psi_{nlm_s}(r, \theta, \phi, m_s)$$

$$\psi_{nlm_s}(r, \theta, \phi, m_s) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \chi(m_s) \quad \text{para espín up}$$

$$\phi_{nlm_s}(r, \theta, \phi, m_s) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \chi(m_s) \quad \text{para espín down}$$

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

$$\Delta p \Delta x \geq \frac{h}{4\pi} \quad \text{o} \quad \Delta E \Delta t \geq \frac{h}{4\pi}$$

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

MECÁNICA ESTADÍSTICA

PROBABILIDAD Y VARIABLES ESTOCÁSTICAS

PROBABILIDAD

Probabilidad es la cuantificación de la esperanza del resultado de un experimento o evento. Si el posible resultado de un experimento es A , la probabilidad de que ocurra A es $P(A)$.

El espacio de muestra de un experimento, es un conjunto S , de elementos, tales que cada resultado del experimento corresponde a uno o más elementos del conjunto.

VARIABLE ESTOCÁSTICA

Variable estocástica o aleatoria, es una cantidad o magnitud cuyo valor es un número que se obtiene como resultado de un experimento. Una variable estocástica X de un espacio de muestra S , es una función que mapea elementos de S en el conjunto de los números reales $\{R\}$ de tal forma que el mapeo inverso de cada intervalo de $\{R\}$ corresponde con un evento de S .

VARIBLE ESTOCÁSTICA DISCRETA

Consideremos la variable estocástica X de un espacio de muestra S , que toma el siguiente conjunto (finito o infinito) de valores numerables $X(S) = \{x_1, x_2, \dots\}$. Podemos construir un espacio de probabilidades para $X(S)$ definiendo una probabilidad para cada valor de x_i . El conjunto de valores de $f(x_i)$ es denominado la distribución de probabilidades de S . La distribución de probabilidades $f(x_i)$ debe satisfacer las siguientes condiciones.

$$f(x_i) \geq 0 \quad \text{y} \quad \sum_i f(x_i) = 1$$

Si determinamos la función distribución $f(x_i)$, para la variable estocástica X , entonces obtenemos toda la información posible respecto de ella.

Se define el n -ésimo momento de X como

$$\langle X^n \rangle = \sum_i x_i^n f(x_i)$$

Algunos momentos tienen nombres especiales. El valor de expectación de X o media es $\langle X \rangle$. La varianza o desviación estándar de X se define como

$$\sigma_x = \sqrt{\langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2}$$

Los momentos de X nos dan información respecto de la forma y de cómo se extiende la función distribución $f(x_i)$.

VARIBLE ESTOCASTICA CONTINUA

Consideremos la variable estocástica X la cual toma un conjunto continuo de valores, tal como un intervalo de la recta real $a \leq X \leq b$. Consideremos que existe una función continua $f_X(x)$, tal que la probabilidad de que X adopte un valor en el intervalo $a \leq X \leq b$, $P(a \leq X \leq b)$, esté dada por

$$P(a \leq X \leq b) = \int_a^b f_X(x) dx$$

luego X es una variable estocástica continua y $f_X(x)$ es la densidad de probabilidad de X . La densidad de probabilidad debe cumplir con las siguientes condiciones

$$f_X(x) \geq 0 \quad \text{y} \quad \int f_X(x) dx = 1$$

donde la integral se extiende sobre todo el rango de X .

Se define el n -ésimo momento de X como

$$\langle X^n \rangle = \int x^n f_X(x) dx$$

DISTRIBUCIÓN DE PROBABILIDAD CONJUNTA

Sean X y Y ambas variables estocásticas de un espacio de muestra S , con valores $X(S) = \{x_1, x_2, \dots\}$ y $Y(S) = \{y_1, y_2, \dots\}$. Si hacemos el conjunto producto $X(S) \times Y(S) = \{(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots\}$, podemos definir la probabilidad del par ordenado $\{x_i, y_i\}$ como $P(X = x_i, Y = y_i) = f(x_i, y_i)$. Donde la función $f(x_i, y_i)$ es la distribución de probabilidad conjunta de X y Y . Si las variables estocásticas son continuas se considera la densidad de probabilidad conjunta. La densidad de probabilidad conjunta debe satisfacer las siguientes condiciones

$$f(x, y) \geq 0 \quad \text{y} \quad \iint f(x, y) dx dy = 1$$

además podemos obtener la densidad de probabilidad de X , $f_X(x)$ sobre todo el rango de Y

$$f_X(x) = \int f(x, y) dy$$

PROCESOS DE MARKOV

Consideremos un sistema cuyas propiedades pueden ser descriptas en términos de una única variable estocástica Y .

Sea

$P_1(y_1, t_1)$ la densidad de probabilidad que la variable estocástica Y tenga los valores y_1 al tiempo t_1 .

$P_2(y_1, t_1; y_2, t_2)$ la densidad de probabilidad conjunta que la variable estocástica Y tenga los valores y_1 al tiempo t_1 y y_2 al tiempo t_2 .

$P_n(y_1, t_1; y_2, t_2; \dots; y_n, t_n)$ la densidad de probabilidad conjunta que la variable estocástica Y tenga los valores y_1 al tiempo t_1 , y_2 al tiempo t_2, \dots, y_n al tiempo t_n .

Las densidades de probabilidad conjunta son positivas $P_n > 0$, pueden ser reducidas aplicando $\int P_n(y_1, t_1; y_2, t_2; \dots; y_n, t_n) dy_n \dots dy_1 = P_n(y_1, t_1; y_2, t_2; \dots; y_{n-1}, t_{n-1})$, y están normalizadas

$$\int P_1(y_1, t_1) dy_1 = 1$$

Un proceso es llamado estacionario si

$$P_n(y_1, t_1; y_2, t_2; \dots; y_n, t_n) = P_n(y_1, t_1 + \tau; y_2, t_2 + \tau; \dots; y_n, t_n + \tau)$$

para todo n y τ . Entonces, para un proceso estacionario $P_1(y_1, t_1) = P_1(y_1)$

Introduzcamos la densidad de probabilidad condicional

$P_{1/1}(y_1, t_1 | y_2, t_2)$ la densidad de probabilidad condicional que la variable estocástica Y tome los valores y_2 al tiempo t_2 , si tomo el valor y_1 al tiempo t_1 .

Y está definida por

$$P_1(y_1, t_1) P_{1/1}(y_1, t_1 | y_2, t_2) = P_2(y_1, t_1; y_2, t_2)$$

y cumple con la condición

$$\int P_{1/1}(y_1, t_1 | y_2, t_2) dy_2 = 1$$

Introduzcamos la densidad de probabilidad condicional conjunta

$P_{k/1}(y_1, t_1; \dots; y_k, t_k | y_{k+1}, t_{k+1}; \dots; y_{k+l}, t_{k+l})$ la densidad de probabilidad condicional conjunta que la variable estocástica Y tome los valores $(y_{k+1}, t_{k+1}; \dots; y_{k+l}, t_{k+l})$ teniendo en cuenta que $(y_1, t_1; \dots; y_k, t_k)$ están fijos.

La densidad de probabilidad condicional conjunta está definida por

$$P_{k/1}(y_1, t_1; \dots; y_k, t_k | y_{k+1}, t_{k+1}; \dots; y_{k+l}, t_{k+l}) = \frac{P_{k+l}(y_1, t_1; \dots; y_k, t_k; y_{k+1}, t_{k+1}; \dots; y_{k+l}, t_{k+l})}{P_k(y_1, t_1; \dots; y_k, t_k)}$$

La densidad de densidad de probabilidad condicional conjunta es importante cuando existe correlación entre los valores de la variable estocástica a diferentes tiempos, esto significa que la variable estocástica posea alguna memoria de su pasado. Sin embargo, si la variable estocástica no posee memoria de su pasado, las expresiones para la densidad de probabilidad conjunta y la densidad de probabilidad condicional conjunta se simplifican considerablemente.

Si la variable estocástica sólo tiene memoria de su pasado inmediato, la densidad de probabilidad conjunta $P_{n?1/1}(y_1, t_1; \dots; y_n, t_n | y_n, t_n)$ donde $t_1 \leq t_2 \leq \dots \leq t_n$ toma la forma

$$P_{n?1/1}(y_1, t_1; \dots; y_n, t_n | y_n, t_n) = P_{1/1}(y_n, t_n | y_n, t_n)$$

esto significa que la densidad de probabilidad condicional para y_n a t_n , está totalmente determinada por el valor de y_{n-1} a t_{n-1} , y no está afectada por los valores que toma la variable estocástica en los primeros tiempos. Un proceso como éste, que sólo tiene memoria de su pasado inmediato se llama proceso de Markov.

La densidad de probabilidad condicional $P_{1/1}(y_1, t_1 | y_2, t_2)$ se llama probabilidad de transición. Un proceso de Markov está totalmente determinado por dos funciones $P_1(y_1, t_1)$ y $P_{1/1}(y_1, t_1 | y_2, t_2)$. Por ejemplo

$$P_3(y_1, t_1; y_2, t_2; y_3, t_3) = P_2(y_1, t_1; y_2, t_2) P_{2/1}(y_1, t_1; y_2, t_2 | y_3, t_3) \\ P_3(y_1, t_1; y_2, t_2; y_3, t_3) = P_1(y_1, t_1) P_{1/1}(y_1, t_1 | y_2, t_2) P_{1/1}(y_2, t_2 | y_3, t_3)$$

DENSIDAD DE PROBABILIDAD PARA SISTEMAS DE PARTÍCULAS

SISTEMA CLÁSICO

Consideremos un sistema clásico cerrado con $3N$ grados de libertad, por ejemplo, N partículas en una caja cerrada. El estado del sistema está totalmente definido por un conjunto de $6N$ variables independientes (p^N, q^N) , donde p^N y q^N representan a los vectores $p^N = (p_1, p_2, \dots, p_N)$ y $q^N = (q_1, q_2, \dots, q_N)$ respectivamente, con p_l y q_l el momento y la posición de la l -ésima partícula.

Si el vector de estado $X^N = X^N(p^N, q^N)$ es conocido para un tiempo determinado, entonces éste queda determinado para cualquier otro tiempo según las leyes de Newton.

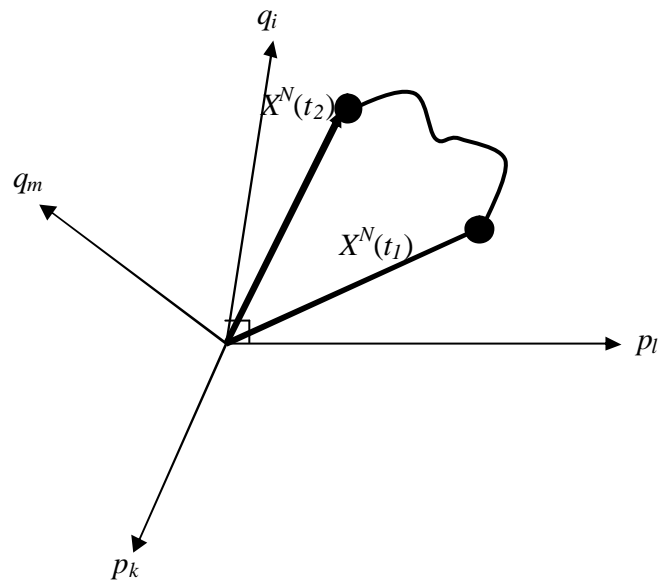
El Hamiltoniano para el sistema de partículas es $H^N = H^N(X^N, t)$, luego la evolución temporal de las cantidades p_l y q_l ($l=1, 2, \dots, N$) está dada por las ecuaciones de Hamilton

$$\dot{p}_i = - \frac{dp_i}{dt} = - \frac{\partial H^N}{\partial q_i} \quad \text{y} \quad \dot{q}_i = \frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H^N}{\partial p_i}$$

Si el Hamiltoniano no depende explícitamente del tiempo, entonces es una constante de movimiento, y esta constante es la energía total del sistema. En este caso el sistema se llama conservativo

$$H^N(X^N) = E$$

El espacio de la fase Γ de nuestro sistema, es un espacio de $6N$ dimensiones. Luego el vector de estado $X^N(p^N, q^N)$ representa a un punto en el espacio de la fase. Como el sistema evoluciona en el tiempo y su estado cambia, el punto X^N del sistema describe una trayectoria en el espacio Γ .



Trayectoria en el espacio de la fase

Cuando se trata con sistemas físicos reales, es difícil especificar correctamente el estado del sistema. Siempre existe alguna incerteza en condiciones iniciales. Por lo tanto es útil considerar a X^N como una variable estocástica e introducir la densidad de probabilidad en el espacio de la fase $\rho(X^N, t)$. Donde $\rho(X^N, t)dX^N$ representa la probabilidad que el punto de estado X^N se encuentre en elemento de volumen $dX^N = dq_1 \dots dq_N dp_1 \dots dp_N$ al tiempo t , con $dX^N = dq_1 \dots dq_N dp_1 \dots dp_N$ es el diferencial de volumen en el espacio de la fase.

Debido a que los puntos de estado siempre están en algún lugar del espacio de fase, la densidad de probabilidad cumple con la condición de normalización

$$\int_{\Gamma} \rho(X^N, t) dX^N = 1$$

donde la integral se extiende a todo el espacio de la fase.

La probabilidad de encontrar un punto de estado en una determinada región finita R del espacio Γ está dada por

$$P(R) = \int_R \rho(X^N, t) dX^N$$

SISTEMA CUÁNTICO

Cuando se estudia un sistema de partículas cuánticas, es conveniente trabajar con el operador densidad de probabilidad $\rho(t)$. El operador densidad es un operador hermitiano definido positivo, y puede ser usado para encontrar el valor de expectación de un observable en una determinada representación.

Consideremos el conjunto de los autoestados del operador densidad $\{|i\rangle\}$ y sus respectivos autovalores $\{p_i\}$, con $p_i \geq 0$ dado que $\rho(t)$ es definido positivo, luego podemos escribir el operador densidad como

$$\rho(t) = \sum_i p_i |i(t)\rangle \langle i(t)|$$

donde p_i es la probabilidad de encontrar al sistema en el estado $|i\rangle$, que cumplen con la condición $\sum_i p_i = 1$.

El valor de expectación de cualquier operador es

$$\langle O(t) \rangle = \text{Tr}(\hat{O}\rho(t)) = \sum_i p_i \langle i(t)|\hat{O}|i(t)\rangle$$

donde Tr significa la traza de la matriz.

Si consideramos un conjunto de estados completos ortonormales $\{|n\rangle\}$ los cuales no son autoestados del operador densidad, entonces la probabilidad $P_n(t)$, de que el sistema esté en el estado $|n\rangle$ al tiempo t , está dada por el valor de expectación del operador densidad en dicho estado

$$P_n(t) = \langle n|\rho(t)|n\rangle = \sum_i p_i \langle n|i(t)\rangle \langle i(t)|n\rangle$$

El valor de expectación del operador \hat{O} evaluado respecto de representación $\{|n\rangle\}$

$$\langle O(t) \rangle = \text{Tr}(\hat{O}\rho(t)) = \sum_{n,n} \langle n|\hat{O}|n\rangle \langle n|\rho(t)|n\rangle$$

La cantidad $\langle n|\rho(t)|n\rangle$ se denomina la matriz densidad.

FUNCIÓN DE ESTRUCTURA

Calculemos el volumen que ocupan los puntos de estado en el espacio de fase que poseen energía menor que E , o sea la región del espacio de la fase que cumple con la condición $0 \leq H^N(X^N) \leq \hat{E}$, representamos a este volumen como $\Omega(E)$.

$$\Omega(E) = \int_{0 \leq H^N(X^N) \leq E} dX^n$$

Para analizar esta integral asumamos que el espacio de la fase puede estar dividido en capas, cada una con diferente energías, y que las capas pueden ser acomodadas en orden de energía decreciente. Luego la derivada de este volumen respecto

de la energía nos da el área superficial de cada capa de energía $\rho(E)$, también llamada función de estructura.

$$\frac{d\rho(E)}{dE} \rho(E)$$

ENTROPÍA

La entropía es una cantidad termodinámica positiva, aditiva y que toma un valor máximo en un estado de equilibrio termodinámico. Existen varias formas funcionales de elegir esta cantidad, nosotros usaremos la expresión de Gibbs

$$S = -k \int \rho(X^N) \log(\rho(X^N)) dX^N$$

donde k es la constante de Boltzmann y C^N se coloca para obtener las unidades correctas.

Para un sistema cuántico la entropía de Gibbs toma la forma

$$S = -k \text{Tr}(\rho \ln \rho)$$

donde la traza del operador densidad se toma sobre un conjunto ortogonal completo de estados de base

CONJUNTOS ESTADÍSTICOS

CONJUNTO MICROCANONICO

Un conjunto microcanónico es un sistema aislado y cerrado, lo que significa que el sistema posee un número de partículas fijas N , que ocupa un volumen V en el espacio de configuraciones y que los puntos de estado se encuentran restringidos a una superficie de energía constante E ; debido al principio de incerteza de Heisenberg consideraremos que los puntos de estado se encuentran en una capa de energía $E - \Delta E \leq E \leq E + \Delta E$, donde podemos tomar ΔE tan pequeño como queramos.

Para obtener la densidad de probabilidad de equilibrio debemos encontrar un extremo de la entropía de Gibbs, sujeta a la condición de normalización de la densidad de probabilidad

$$\int \rho(X^N) dX^N = 1$$

$$E \leq H(X^N) \leq E + \Delta E$$

la integral está restringida sólo a la capa de energía, ya que la densidad de probabilidad fuera de allí es cero.

Utilicemos el método de multiplicadores de Lagrange para encontrar el extremo de la entropía; como tenemos una sola restricción, tenemos un solo multiplicador λ_0 . Necesitamos que la siguiente variación sea cero

$$\delta \left[-k \int_{E \leq H(X^N) \leq E + \Delta E} \rho(X^N) \ln \rho(X^N) dX^N - \lambda_0 \left(\int \rho(X^N) dX^N - 1 \right) \right] = 0$$

que nos queda

$$\int_{E \leq H(X^N) \leq E + \Delta E} \frac{1}{C^N} e^{-(E + \Delta E)/kT} dX^N = 0$$

dato que la variación ΔE es arbitraria, la integral será cero si el integrando es cero, luego

$$\frac{1}{C^N} e^{-(E + \Delta E)/kT} = 0$$

con lo cual

$$\frac{1}{C^N} e^{-(E + \Delta E)/kT} = \begin{cases} K & \text{si } E \leq H(X^N) \leq E + \Delta E \\ 0 & \text{para otros casos} \end{cases}$$

donde K es una constante y se puede calcular a partir de la condición de normalización. Luego

$$\frac{1}{C^N} = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E, V, N)} & \text{si } E \leq H(X^N) \leq E + \Delta E \\ 0 & \text{para otros casos} \end{cases}$$

donde $\Omega(E, V, N)$ es el volumen de la capa de energía, $\Omega(E, V, N) = \int_{E \leq H(X^N) \leq E + \Delta E} dX^N$, donde $\Omega(E, V, N)$ es la función de estructura.

La entropía queda

$$S(E, V, N) = k \ln \frac{\Omega(E, V, N)}{C^N}$$

donde C^N tiene las mismas unidades que Ω , y no puede ser determinada clásicamente, luego debemos recurrir a la mecánica cuántica, donde encontramos que para partículas distinguibles $C^N = (h)^{3N}$, y para partículas indistinguibles $C^N = N!(h)^{3N}$. Como h el volumen es el volumen de un único estado en el espacio de la fase $\frac{\Omega(E, V, N)}{C^N}$ representa el número total de estados en la capa de energía $E \leq E \leq E + \Delta E$.

La entropía es la ecuación fundamental para el sistema, ya que a partir de ella podemos derivar todas las propiedades del sistema, por ejemplo la temperatura está dada

$$T = \frac{\partial E}{\partial S} ; \text{ la presión por } P = \frac{\partial E}{\partial V} ; \text{ y el potencial químico por}$$

$$\mu = \frac{\partial E}{\partial N}$$

Para sistemas cuánticos, debemos encontrar un conjunto de estados $|E, n\rangle$ respecto de los cuales la matriz de densidad sea diagonal. De tal forma que la entropía sea

$$S = -k \sum_{n=1}^{N(E)} P_n \ln P_n$$

donde $P_n = \langle E, n | \rho | E, n \rangle$ es la probabilidad de encontrar el sistema en el estado $|E, n\rangle$.

La condición de normalización toma la forma

$$\text{Tr} \rho = \sum_{n=1}^{N(E)} P_n = 1$$

Si consideramos que el número total de estados con energía E es $N(E)$, obtenemos

$$P_n = \frac{1}{N(E)} \quad \text{y} \quad S = k \ln N(E)$$

CONJUNTO CANÓNICO

Un conjunto canónico es un sistema cerrado en el cual la energía total del sistema fluctúa, lo que significa que el sistema posee un número de partículas fijas N , que ocupa un volumen V en el espacio de configuraciones. Por lo tanto, necesitamos encontrar la densidad de probabilidad para la energía total y que se corresponda con un extremo de la entropía.

Las restricciones de nuestro sistema son dos, la normalización de la densidad de probabilidad en todo el espacio de la fase

$$\int \rho(X^N) dX^N = 1$$

y que la energía total tome un valor medio fijo

$$\langle E \rangle = \int H(X^N) \rho(X^N) dX^N$$

Introduzcamos un segundo multiplicador de Lagrange β , para calcular la variación correspondiente a un extremo de la entropía con las condiciones de restricción

$$\delta \left(-k \int \rho(X^N) \ln \rho(X^N) dX^N - \beta \left(\int H(X^N) \rho(X^N) dX^N - \langle E \rangle \right) - \alpha \left(\int \rho(X^N) dX^N - 1 \right) \right) = 0$$

donde obtenemos la condición para el extremo

$$-\beta - k \ln \rho(X^N) - \alpha = 0$$

luego

$$Z_N(V, \beta) = \int \frac{1}{C^N} \exp\left(-\frac{\beta}{k} H(X^N)\right) dX^N$$

donde $Z_N(V, \beta)$ se denomina la función partición del conjunto. Multipliquemos la condición de extremo por $\rho(X^N)$ e integremos en todo el espacio. Obtenemos

$$(-\beta - k) \int \rho(X^N) dX^N - \beta \int H(X^N) \rho(X^N) dX^N - \alpha \int \rho(X^N) \ln \rho(X^N) dX^N = 0$$

si identificamos el valor medio de la energía con la energía interna del sistema $U = \langle E \rangle$ obtenemos

$$-\beta - k \ln Z_N(V, \beta) - \beta U - \alpha = 0$$

recordando que la energía libre de Helmholtz se escribe como $A = U - TS = 0$, podemos identificar a

$$\langle E \rangle = \frac{1}{T} \quad \text{y} \quad A = kT \ln Z_N(T, V)$$

con lo cual podemos escribir la función partición como

$$Z_N(T, V) = \frac{1}{C^N} \int e^{-\beta H(X^N)} dX^N$$

donde $\beta = (kT)^{-1}$, y reescribimos la densidad de probabilidad

$$p(X^N) = \frac{1}{C^N Z_N(T, V)} e^{-\beta H(X^N)}$$

La energía libre de Helmholtz es la ecuación fundamental para un sistema cerrado, ya que la entropía está dada por $S = -k \frac{\partial A}{\partial T}_{V, N}$, la presión se obtiene con

$$P = -k \frac{\partial A}{\partial V}_{T, N}, \quad \text{y el potencial químico con} \quad \mu = k \frac{\partial A}{\partial N}_{T, V}.$$

Para un sistema cuántico el operador densidad queda

$$\rho^N = e^{-\beta(A(T, V, N) + \hat{H}^N)}$$

y la función partición

$$Z(T, V, N) = e^{-\beta(A(T, V, N))} = \text{Tr}(e^{-\beta \hat{H}^N})$$

donde la traza se evalúa con respecto de un conjunto de estados con base ortonormales convenientes.

CONJUNTO GRAN CANÓNICO

Un conjunto gran canónico es un sistema abierto en el cual, tanto la energía total del sistema, como el número de partículas fluctúan. Sin embargo, para un sistema abierto en equilibrio, vamos a pedir que el valor medio de la energía $\langle E \rangle$ y el valor medio del número de partículas $\langle N \rangle$ estén fijos.

La condición de normalización toma la forma

$$\sum_{n=0}^{\infty} \int p(X^N) dX^N = 1$$

donde la sumatoria es sobre todos los posibles números de partículas del sistema

Las condiciones de restricción son, el valor medio de la energía

$$\langle E \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \int H(X^N) p(X^N) dX^N$$

y el valor medio del número de partículas

$$\langle N \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \int N p(X^N) dX^N$$

introduzcamos un tercer multiplicador de Lagrange β_N , para calcular la variación correspondiente a un extremo de la entropía con las condiciones de restricción

$$\int_{\mathcal{C}^N} \chi_0(X^N) \left[H(X^N) - k \ln \mathcal{C}^N \right] dX^N = 0$$

donde obtenemos la condición para el extremo

$$H(X^N) - k \ln \mathcal{C}^N = 0$$

luego obtenemos la función gran partición

$$Z(E, V, N) = \int_{\mathcal{C}^N} \exp\left[-\frac{E}{k} H(X^N) - \frac{N}{k} \ln \mathcal{C}^N\right] dX^N = e^{-\beta E} \mathcal{C}^N$$

multipliquemos la condición de extremo por $\chi_0(X^N)$ e integremos en todo el espacio. Obtenemos

$$k \ln Z(E, V, N) - \beta \langle E \rangle - \ln Z(N) = 0$$

recordando que la ecuación fundamental para el gran potencial $\Phi = U - TS - \mu N$, podemos identificar a

$$\beta = \frac{1}{kT} ; \quad \mu = \frac{\Phi}{N} \quad \text{y} \quad \beta = \frac{1}{kT} \ln Z(T, V, \mu)$$

luego podemos escribir la densidad de probabilidad como

$$\chi_0(X^N) = \frac{1}{Z} e^{-\beta (E(X^N) - \mu N)}$$

Para

un sistema gran canónico la entropía está dada por $S = -k \ln Z(T, V, \mu)$, la presión por

$P = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial V}\right)_{T, \mu}$ y el número medio de partículas por $\langle N \rangle = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mu}\right)_{T, V}$.

Para un sistema cuántico el operador densidad queda

$$\hat{\rho} = e^{-\beta (H - \mu \hat{N})}$$

donde \hat{N} es el operador número de partículas y la función partición queda

$$Z(T, V, \mu) = e^{-\beta \Phi(T, V, \mu)} = \text{Tr}(e^{-\beta (H - \mu \hat{N})})$$

donde la traza se evalúa respecto a un conjunto de estados con base ortonormales convenientes.

PROBLEMAS

Guía N° 1 Mecánica Clásica

1)- Una partícula de masa m se mueve bajo la acción de una fuerza \vec{F} . En el momento $t=0$ se conoce $\vec{r}_{(0)}$ y su velocidad $\vec{v}_{(0)}$ o sea, las condiciones iniciales. Hallar la posición de la partícula en dependencia del tiempo t , si:

$$\begin{array}{lll}
 -\vec{F} = \vec{F}_0 \sin(\omega t) & \vec{r}_0 \neq 0 & \vec{v}_0 \neq 0 \\
 -\vec{F} = k \cdot \vec{v} & \vec{r}_0 \neq 0 & \vec{v}_0 \neq v_0 \\
 -\vec{F} = k \cdot \vec{r} & \vec{r}_0 \neq 0 & \vec{v}_0 \neq v_0
 \end{array}$$

Siendo $v_0 \neq r_0$

Aquí \vec{F}_0 es un vector constante; ω, k son constantes positivas.

2)-El radio vector del punto A varía en función del tiempo t respecto al origen de coordenadas según la ley $\vec{r} = (at)\vec{i} + (bt^2)\vec{j}$, donde a y b son constantes positivas; i y j son los versores de los ejes x e y . Hallar:

- a)- La ecuación de la trayectoria del punto $y(x)$; Representarla Gráficamente;
- b)- Dependencia de los vectores de la velocidad \vec{v} , de la aceleración \vec{w} y de los módulos de estas magnitudes respecto del tiempo;
- c)- La dependencia del Angulo α entre los vectores \vec{w} y \vec{v} respecto del tiempo;
- d)- El vector medio de velocidad en los primeros t segundos del movimiento y el modulo de este vector.

3)- La energía potencial de una partícula en cierto campo se expresa: $U = \frac{a}{r^2} + \frac{b}{r}$, donde

a y b son constantes positivas, r es la distancia hasta el centro del foco. Hallar:

- a)- El valor de r_0 correspondiente a la posición de equilibrio de la partícula; esclarecer si se establece o no esta posición.
- b)- El valor máximo de la fuerza de atracción; representar gráficamente las dependencias $U(r)$ y $F_{r(r)}$ (La proyección de la fuerza en el radio vector \vec{r}).

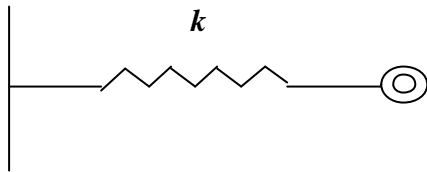
4)- Se tienen dos campos estacionarios de fuerzas: $\vec{F} = a \cdot y \cdot \vec{i}$ y $\vec{F} = a \cdot x \cdot \vec{i} + b \cdot y \cdot \vec{j}$, donde i, j son versores de los ejes x e y ; a y b , constantes. Esclarecer si son potenciales o no estos campos.

5)- Entre dos partículas de masas iguales, una en movimiento y otra en reposo, tuvo lugar un choque. Mostrar que el ángulo formado por las direcciones de las moléculas después de la colisión:

- a)- Es igual a 90° , si el choque es absolutamente elástico.
- b)- Es diferente de 90° , si el choque es inelástico.

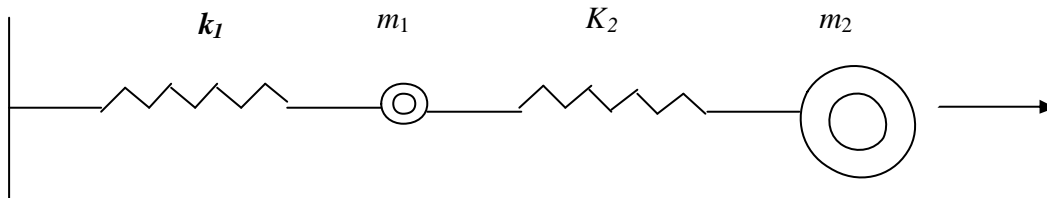
6)- Una partícula se mueve por una trayectoria cerrada en un campo central de fuerzas, siendo su energía potencial $U = k.r^2$, donde k es una constante positiva la distancia de la partícula al centro del campo de fuerzas centrales. Determinar la masa de la partícula, si su distancia mínima hasta el origen es igual a r_1 y v_2 es la velocidad a la máxima distancia hasta este punto.

7)- Considere una masa m unido a un resorte ideal con una constante de fuerza k , que tiene libertad de moverse horizontalmente y sin fricción, como se ve en la figura. El resorte se estira de tal forma que su desplazamiento máximo es a partir del equilibrio. Analice el sistema razonadamente, tener en cuenta la fuerza, las energías y el desplazamiento. Realice las graficas correspondiente.

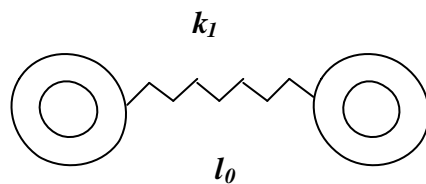


Nota Analícelo clásicamente, por el Lagrangiano, y por el Hamiltoniano.

8)- Considere el sistema de la figura, que tiene libertad de moverse horizontalmente y sin fricción, como se ve en la figura. Escriba las ecuaciones de movimiento de cada masa. El resorte se estira de tal forma que su desplazamiento máximo es a partir del equilibrio. Analice el sistema razonadamente, tener en cuenta la fuerza, las energías y el desplazamiento. Realice las graficas correspondiente.



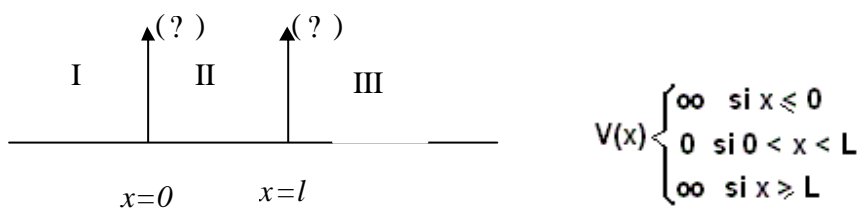
9)- Considere el sistema simplificado de la figura que se basa en una molécula biatómica. En el equilibrio el átomo de masa m están situados a una distancia l_0 del átomo de masa $M = 2m$ y vinculados por el resorte de constante k . Como sólo estamos interesados en analizar los modos longitudinales supondremos que las masas se encuentran dentro de una canaleta que impide todo tipo de movimiento en la dirección transversal. Analizar el movimiento cuando se la separa una pequeña distancia del equilibrio.



Guía N° 2 Mecánica Cuántica

1)- Considere una partícula de masa m sujeta a un resorte, resuelva la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, para el oscilador armónico cuántico unidimensional y bidimensional. Encuentre las funciones de onda y las energías para los diferentes niveles.

2)- Consideremos una partícula de masa m en una caja de potencial unidimensional de longitud l . Resuelva la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. Encuentre las funciones de onda, las energías para los diferentes niveles y Encuentre el valor esperado de la posición de la partícula.



Resuelva la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para la versión tridimensional de la partícula en una caja de potencial.

3- Un electrón se encuentra confinado en una caja de potencial infinito, cuyo $L = 2 \text{ \AA}$. Calcular:

- (a) La más pequeña energía posible E_1 que puede tener, en eV.
- (b) La diferencia ΔE de energía entre E_1 y la siguiente energía E_2 .
- (c) La longitud de onda de un fotón con energía ΔE .
- (d) Si en el pozo, en vez del electrón hubiese un grano de arena, cuya masa es 10^{-7} Kg , siendo el ancho del pozo 1 mm ¿cuáles serán los nuevos valores de E_1 y de ΔE ?

4.- Una partícula en un pozo cuadrado infinito tiene una función de onda dada por

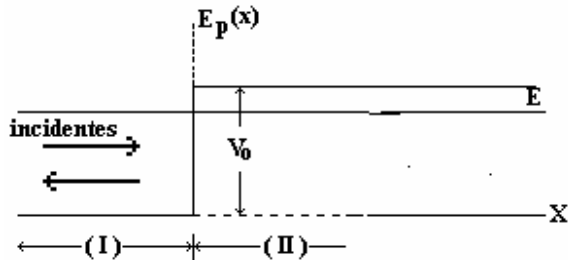
$$\psi_2(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{2\pi x}{L}\right)$$

para $0 \leq x \leq L$ y cero para cualquier otro caso. Determine

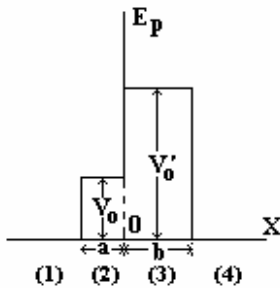
- (a) El valor de expectación de x
- (b) La probabilidad de encontrar la partícula cerca de $L/2$, calculando la probabilidad de que la partícula se encuentre en el intervalo $0,49 L \leq x \leq 0,51 L$
- (c) La probabilidad de encontrar la partícula cerca de $L/4$. ¿De los valores obtenidos, que puede concluir?

5.- Una partícula se mueve desde los valores negativos del eje x , hacia un escalón de potencial, el cual está dado por los siguientes valores: $V(x) = 0$ si $x \leq 0$ y $V(x) = V_0$

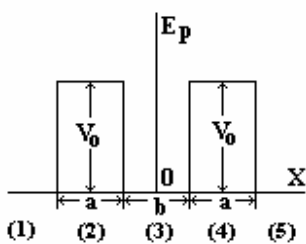
si $0 < x$. Para el caso en el cual $E > V_0$, determine las funciones de onda. Esta cuantizada la energía?



5.- Considerando las funciones de potencial mostradas en la figura, escriba las funciones de onda en cada una de las regiones del eje X, suponiendo que la partícula incide desde el lado positivo del eje X, para el caso en que $V_0 > E > V_0'$.



6- Dada la función potencial mostrada en la figura y suponiendo que la partícula procede desde el lado negativo del eje X, escriba la función de onda en cada una de las regiones para el caso en que $E > V_0$

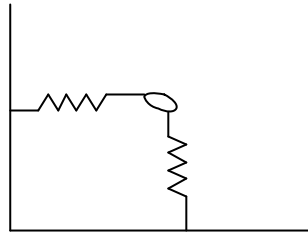


8)- Demostrar que los niveles de energía y las funciones de onda de una partícula que se mueve en el plano x-y dentro de una caja de potencial bidimensional de lado a y b son:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n_1^2}{a^2} + \frac{n_2^2}{b^2} \right) \quad \text{y} \quad \psi = C \sin\left(\frac{n_1 x}{a}\right) \sin\left(\frac{n_2 y}{b}\right)$$

Discutir los niveles de energía cuando $a=b$. Encontrar la constante de normalización C .

9)- Considere el sistema de la figura y realice un análisis del oscilador armónico bidimensional. Encuentre cuánto vale la energía para iguales k y distintas k . Analice las degeneraciones en el primer caso.



10)- En la siguiente tabla se presenta las funciones de onda $\psi_{(r,\theta)}$ del átomo de hidrogeno, sabiendo que $\psi_{(r,\theta)} = R_{(r)} Y_{(\theta)}$ en donde R representa la parte radial e Y la parte angular. Realice un análisis cuidadoso y a conciencia de estas funciones y grafique con ayuda de la computadora.

| n | l | $R_{nl}(r) \left(\frac{Z}{na_0} \right)^{3/2}$ |
|-----|-----|---|
| 1 | 0 | $R_{10}(r) = 2 \frac{Z}{a_0} e^{-Zr/a_0}$ |
| 2 | 0 | $R_{20}(r) = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} (2 - Zr/a_0) e^{-Zr/2a_0}$ |
| | 1 | $R_{21}(r) = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} Zr e^{-Zr/2a_0}$ |
| 3 | 0 | $R_{30}(r) = \frac{1}{9\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} (6 - 6Zr/a_0 + Z^2 r^2/a_0^2) e^{-Zr/3a_0}$ |
| | 1 | $R_{31}(r) = \frac{1}{9\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} (4 - Zr/a_0) Zr e^{-Zr/3a_0}$ |
| | 2 | $R_{32}(r) = \frac{1}{9\sqrt{30}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} Z^2 r^2 e^{-Zr/3a_0}$ |

| l | m_l | $Y_{lm}(\theta, \phi)$ para L^2 y L_z | $Y_{lm}(\theta, \phi)$ para $ m_l , L^2$ y L_z^2 |
|-----|---------|---|--|
| 0 | 0 | $Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ | $s = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ |
| 1 | 0 | $Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$ | $p_z = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$ |
| | ± 1 | $Y_{1\pm 1} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi}$ | $p_x = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \phi$ $p_y = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \phi$ |
| 2 | 0 | $Y_{20} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{5}{4\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$ | $d_{3z^2-r^2} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$ |
| | ± 1 | $Y_{2\pm 1} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi}$ | $d_{xz} = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin \theta \cos \theta \cos \phi$ $d_{yz} = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin \theta \cos \theta \sin \phi$ |
| | ± 2 | $Y_{2\pm 2} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$ | $d_{x^2-y^2} = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin^2 \theta \cos 2\phi$ $d_{xy} = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin^2 \theta \sin 2\phi$ |

Guía N° 3 Mecánica Cuántica, Perturbaciones

1)- Considere el sistema unidimensional de una partícula con una energía:

$V = V_0 = \frac{\hbar^2}{ml^2}$ para $\frac{1}{4}l \leq x \leq \frac{3}{4}l$, y $V=0$ para $0 \leq x \leq \frac{1}{4}l$ y $\frac{3}{4}l \leq x \leq l$, y en cualquier otra parte $V = \text{infinito}$. Este sería el sistema de una partícula en una caja perturbada.

a)- Calcule la corrección de primer orden de la energía para un estado estacionario general con número cuántico n .

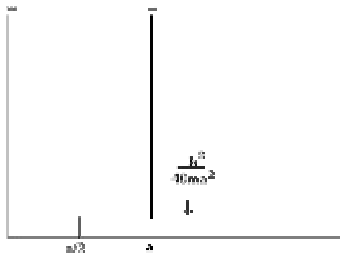
b)- Para el estado fundamental y para el primer estado excitado. Compare $E^{(0)} + E^{(1)}$ con las energías exactas $5.75 \hbar^2/ml^2$ y $20.23 \hbar^2/ml^2$.

2)- Considere una partícula de la masa m está en un pozo potencial infinito perturbado según lo mostrado en la figura.

a)- Calcule el cambio de primer orden de la energía del valor propio debido a la perturbación.

b)- Ponga los primeros tres términos en escrito no de desaparición para la extensión de primer orden de la perturbación del estado fundamental en términos de funciones propias del pozo infinito sin perturbar.

c)- Calcule el cambio de energía de segundo orden para el estado fundamental.



3)- Considere una partícula en un potencial bidimensional

$$V = \begin{cases} 0 & \text{para } 0 \leq x \leq L, \quad 0 \leq y \leq L \\ ? & \text{En cualquier otro caso} \end{cases}$$

Calcule las autofunciones de la energía para el estado fundamental y el primer excitado.

Si agregamos una perturbación independiente del tiempo de la forma

$$V_1 = \begin{cases} ?xy & \text{para } 0 \leq x \leq L, \quad 0 \leq y \leq L \\ ? & \text{En cualquier otro caso} \end{cases}$$

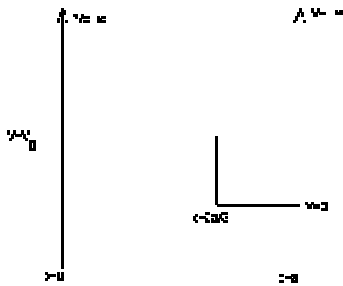
Calcule las autofunciones de la energía a orden cero, y los desplazamientos de energía a primer orden para el estado fundamental y el primer excitado.

4)-Para el pozo infinito que se muestra, la función de onda para una partícula de la masa

m , en $t=0$, está dada por $\psi(x,0) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{3\pi x}{a}\right)$

(a) La función de onda es autofunción del Hamiltoniano?

(b) Calcule, $\langle x \rangle$, $\langle p_x \rangle$, y $\langle H \rangle$ en $t=0$.



5)- Asuma que el protón es una esfera cargada uniformemente distribuida de radio $r = 10^{-13} \text{ cm}$. Utilice la teoría de las perturbaciones para calcular cambio de primer orden en el estado fundamental del átomo de hidrógeno debido al tamaño finito del protón. La energía potencial que experimenta el electrón cuando penetra en el núcleo a un distancia r

del centro nuclear es $U_r = \frac{eQ}{4\pi\epsilon_0 r}$, donde Q es la cantidad carga del protón que esta

dentro de la esfera de radio r . La evaluación de la integral se simplifica teniendo en cuenta que el factor exponencial de ψ es prácticamente igual a 1 dentro del núcleo. La

función de la onda del estado fundamental del átomo de hidrógeno es $|1,0,0\rangle = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}}$

y la constante de Bohr es $a_0 = 0.53 \times 10^{-10} \text{ m}$.

Guía N° 4 Mecánica Estadística

1)-Dibujar todas las configuraciones posibles cuando 3 partículas están distribuidas entre 3 celdas distintas

- Partículas clásicas.
- Partículas con estadística Bose-Einstein.
- Partículas con estadística Fermi-Dirac.

2)-Obtener el estado, la partición más probable o de equilibrio correspondiente a la distribución más probable o ley de distribución, correspondientes con N y U constantes en el caso de partículas clásicas e investigue el significado físico de los parámetros que aparecen. Realice el mismo trabajo pero para partículas cuánticas. Expresar gráficamente los resultados obtenidos, y realice su interpretación física.

3)- Un cubo de 100g de hielo a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ se deja fundir hasta tener agua líquida a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ a la misma temperatura.

- Cual es la variación de entropía del hielo en un día de verano, con $T_{\text{amb}}=30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Cual es del ambiente y cual es del sistema
- Aumenta o disminuye el número de Microestados, en cuanto?

4)- Los tres niveles de energía más bajos de una molécula clásica son :

$$E_1 = 0$$

$$E_2 = ?$$

$$E_3 = 10?$$

Para que temperatura sólo los dos niveles más bajos estarían ocupados por un gas de N moléculas?

Hallar la energía media de una molécula.

Hallar el calor específico C_V

Como función de temperatura. Considerando límites T altas y T bajas.

5)- La Función de distribución por magnitudes de velocidades en un haz molecular tiene la siguiente forma: $f(\mathbf{v})=A \cdot \mathbf{v}^3 \exp(-m_0 \mathbf{v}^2/2kT)$

Hallar:

- la velocidad más probable
- la energía más probable.

6)-Explique utilizando la distribución B-E las transiciones de fotones espontáneas y estimuladas.