

INTRODUCCIÓN A LA MECÁNICA CUÁNTICA

Enrique Cantera del Río

1-Introducción.

2-Sistemas de Coordenadas, Operadores y Medidas. Postulados de la Mecánica Cuántica.

3-El operador momento angular de una partícula en coordenadas esféricas.

4-La ecuación de Schrödinger del átomo de hidrógeno. Armónicos Esféricos.

5-Teoría general del momento angular de una partícula en mecánica cuántica.

6-El oscilador armónico unidimensional en mecánica cuántica.

7-Fonones.

8- Dispersión y Física Cuántica.

9-Sobre el efecto Zeeman y el Hamiltoniano en mecánica cuántica.

10-Ecuaciones de Helmholtz y Schrödinger. Funciones de Green y el vacío físico.

11-Experimento de la doble rendija.

12- Hacia la segunda cuantización.

13-Notas finales.

14-Apéndice Matemático.

-Cálculo de conmutadores.

-Fórmula recursiva de los polinomios de Legendre.

-Solución de la parte radial para la ecuación de Schrödinger del átomo de Hidrógeno.

-Operadores clase T. Aplicación al átomo de Hidrógeno y la partícula libre.

-Normalización de los armónicos esféricos.

-Modelo sencillo para las ramas acústica y óptica de los fonones de un cristal.

-Operador Traslación y Funciones de Bloch de los electrones libres de un cristal.

Referencias.

1-Introducción.

Para que la ciencia sea posible debe haber luz y debe haber un observador, es decir, alguien que sea capaz de extraer información de la luz. La limpieza intelectual mas elemental exige reconocer a la luz como el mensajero del conocimiento; y como suele decirse “no debemos matar al mensajero”. Durante decenas de miles de años la humanidad observó las estrellas y planetas. Esas luces del firmamento se ordenaron en constelaciones de modo que a lo largo del tiempo llevaron a los observadores a la idea de un movimiento cíclico y repetitivo de los cielos; llegando a pensar incluso que el tiempo mismo era cíclico. Como dijo Einstein, “Nuestras ideas dependen de nuestras experiencias como la ropa de la forma de nuestros cuerpos.” Se distinguieron las estrellas del firmamento por su *brillo* y su *color*, dos propiedades de la luz que ahora sabemos son una *medida* de la potencia de emisión de energía y la temperatura de la estrella respectivamente, o de cualquier otro emisor térmico de luz.

La luz y la geometría están unidas desde el origen. Es fácil observar una parte de la luz *procedente directamente* del sol que atraviesa un pequeño orificio en una habitación oscura. Ese cilindro de luz pasa a ser un cono si la fuente de luz está relativamente cerca del pequeño agujero; este fenómeno produce una imagen invertida en las *cámaras oscuras*. Pero cuanto mas se aleja la fuente mas se parece el cono de luz a un cilindro. Evidentemente el sol está muy alejado y los *rayos componentes* de su luz nos llegan por tanto prácticamente paralelos unos respecto a otros. Estos rayos no son mas que pequeños cilindros por los que circula una determinada cantidad de luz. Los rayos de fuentes de luz cercanas no son en general paralelos entre sí y proyectan sombras menos nítidas (penumbra). Los rayos pueden ser reflejados en espejos, también pueden ser absorbidos por la materia o cambiados de dirección (refractados) sin ser absorbidos en medios transparentes como el cristal de una lente.

La refracción y la reflexión de la luz son la base de los microscopios y telescopios ópticos; auténticos símbolos del observador y de la ciencia. La refracción de un rayo de luz solar al pasar por un prisma triangular transparente revela que nuestro rayo es la unión de rayos de distintos colores; Newton fue el primero en documentar esta observación. Si entra un cilindro de luz al prisma sale una dispersión angular de rayos coloreados limitada por los colores violeta y rojo; esto es debido a la ley de refracción y a que la velocidad de la luz en el prisma depende del color de cada rayo. No es el prisma el que produce los colores, los colores ya estaban en el rayo incidente. Si se coloca un termómetro sobre los rayos de salida no se observa ningún efecto térmico asociado a ningún color, salvo cuando se coloca mas allá del extremo rojo (infra-rojo) en una zona donde no se aprecia luz a simple vista. Este efecto térmico también se da en el rayo de sol original y por tanto hay mas “luz” de la que vemos a simple vista. La dispersión de rayos que sale de un prisma hace que los rayos de distintos colores no sean paralelos entre sí al salir del prisma, pero los rayos de un mismo color en el haz de salida si lo son. Con un pequeño telescopio (catalejo) montado adecuadamente en la dirección de salida de uno de los colores y a cierta distancia del prisma se puede ver exclusivamente el color asociado a esa dirección de salida. En la interpretación ondulatoria de la luz el color está asociado a la longitud de onda, y al ser este un número real ...¿existen infinitos colores?. Utilizando un pequeño catalejo enfocado sobre la luz que sale del prisma y montado todo en una mesa giratoria

(espectroscopio) es posible ver si la luz del sol emite rayos en una longitud de onda muy precisa o no lo hace. Se descubren así las líneas oscuras de *Fraunhofer* : colores (longitudes de onda) no incluidos en la luz solar.

El desarrollo de la teoría electromagnética llega a su máximo nivel con el establecimiento de las ecuaciones de Maxwell-Lorentz que conducen a una unificación con la Óptica: Existen ondas electromagnéticas y se propagan a la velocidad de la luz. Además la velocidad de la luz en un medio material depende de las constantes eléctrica ϵ y magnética μ . En palabras de Maxwell : “Difícilmente podemos eludir la inferencia de que la luz consiste en ondulaciones transversales del mismo medio en que se desarrollan los fenómenos eléctricos y magnéticos”. Relacionando esta hipótesis con el hecho de que la velocidad de la luz en el prisma de Newton, y en cualquier medio material, depende de su frecuencia ω (color) de la luz; tenemos que las constantes que aparecen en las ecuaciones de Maxwell deben ser funciones de la frecuencia : $\epsilon(\omega)$, $\mu(\omega)$. Por tanto las ecuaciones de Maxwell, por si mismas, solamente son válidas para campos que varían con el tiempo armónicamente.

A partir de esto es evidente que el desarrollo de la teoría electromagnética requiere el estudio de las relaciones funcionales $\epsilon(\omega)$, $\mu(\omega)$ para diversos materiales; y el caso mas sencillo, la estructura material mas simple, son los gases . Se somete a los gases a campos electromagnéticos armónicos de distintas frecuencias, incluidas las frecuencias ópticas. Se descubre así los fenómenos de *absorción resonante*: existen frecuencias propias de cada gas que son fuertemente absorbidas y también re-emitidas (dispersadas) por los *átomos* o *moléculas* del gas. Se desarrollan así los *espectros de absorción* como forma de identificar entidades químicas y representan un acceso directo a la naturaleza atómica de la materia. Con el tiempo se pasa a atomizar materia sólida o líquida en forma de gas aplicando calor o corriente eléctrica que descompone las moléculas. El propio sistema de atomización hace que los átomos “estén calientes” y *emitan* luz que puede ser analizada mediante espectroscopios. Se observa que la luz que emiten los átomos, su *espectro de emisión*, solo incluye una serie de colores (longitudes de onda) discretos y no gamas mas continuas similares la luz del sol. Este conjunto discreto de líneas representa una huella dactilar distintiva del átomo o molécula correspondiente que sirve para identificarlo en diferentes compuestos químicos. Se constatan las mismas longitudes de onda para la luz absorbida en el espectro de absorción y para la luz emitida en el espectro de emisión del mismo elemento químico. De este modo se interpretan las líneas negras de Fraunhofer como luz absorbida por átomos de gases relativamente fríos situados en las capas exteriores del sol o en la atmósfera terrestre y se identifican todos los gases correspondientes menos uno, el *Helio*, que era desconocido y fue descubierto y analizado posteriormente en la tierra.

El *experimento de Rutherford* revela la *estructura interna del átomo* : un núcleo que acumula toda la carga positiva y un conjunto de electrones moviéndose alrededor del núcleo y que compensan su carga. El núcleo genera el conocido potencial electrostático de Coulomb. La física conocida dice que si el electrón se mueve alrededor del núcleo es una carga acelerada y por tanto debe emitir energía en forma de radiación. Existe soporte experimental de esto en los aceleradores de partículas y en el fenómeno *Bremsstrahlung*, hechos conocidos en la época. La emisión teórica de energía es tal que el electrón debería precipitarse hacia el núcleo en una fracción

tremendamente pequeña de 1 segundo. Pero el experimento no deja lugar a dudas y este resultado desata en la física una ola de cambios solo comparables a la introducción del modelo Copernicano en la mecánica clásica.

En 1913 Bohr introduce un modelo del átomo de hidrógeno similar a un planeta (electrón) orbitando alrededor del sol (núcleo) afectado por la fuerza de Coulomb como establece el experimento de Rutherford; pero incluyendo el concepto de cuanto de acción desarrollado por Planck y Einstein en su explicación de aspectos anómalos (cuánticos) de la interacción entre luz y materia. Los conceptos clave del modelo propuesto por Bohr son el *estado cuántico del electrón*: el electrón es capaz de mantener un estado estable y duradero en el átomo de hidrógeno; y la *cuantización del momento angular del electrón*. El modelo consigue explicar con éxito los resultados espectroscópicos del átomo de hidrógeno y por tanto la hipótesis del estado cuántico del electrón se extiende al resto de los átomos como explicación natural de sus espectros y como modelo de su estructura interna. Mas allá del rango Óptico (luz visible, infrarroja y ultravioleta), el desarrollo de la *física de los rayos X* dará el soporte experimental definitivo de ésta hipótesis mediante los espectros de capas electrónicas internas, no electrones externos de valencia, en átomos de varios electrones. El modelo de Bohr también resalta la importancia del momento angular a escala atómica, esta idea se refuerza por la vía experimental en el *efecto Einstein-DeHass*. También fenómenos como el *efecto Zeeman* [5], la *ley de Moseley* [6] o incluso la ya entonces vieja hipótesis de las *corrientes de Ampère* del magnetismo (ver *Introducción al Electromagnetismo*) se reinterpretan según la hipótesis del estado cuántico del electrón. Del efecto Zeeman se derivan conceptos importantes como el de *razón giromagnética*, *spin*, *interacción spín-órbita* etc. La ley de Moseley supone una ampliación de las predicciones del modelo de Bohr que introduce el concepto de *apantallamiento de carga* para átomos polielectrónicos; concepto que evolucionará hasta el concepto de *capas electrónicas del átomo*. Sin el estado cuántico del electrón este se precipitaría al núcleo, los átomos desaparecerían y nada de lo que consideramos físicamente real existiría. Por tanto debemos considerar el estado cuántico del electrón algo “duro” y “duradero”, ya que está **en la base de la realidad física**.

La mecánica cuántica se desarrolla para obtener una descripción matemática satisfactoria del estado cuántico y sus propiedades[7]; descripción que resulta matemáticamente compleja y conceptualmente es una difícil combinación de conceptos clásicos y conceptos cuánticos. Según el premio Nobel *Richard Feynman*, “Nadie entiende realmente la mecánica cuántica”.

2-Sistemas de Coordenadas, Operadores y Medidas. Postulados de la Mecánica Cuántica.

En física clásica el proceso de medida se introduce teóricamente por medio de los sistemas de coordenadas. Los sistemas de coordenadas son una refinada abstracción de la “vulgar” regla de medida; y en relatividad también del “vulgar” reloj. Elegimos el sistema de coordenadas que simplifique mas las medidas que requiere nuestro problema. Aunque la lógica nos dice que una cosa es definir un sistema de coordenadas y otra cosa es obtener información (medida) procedente de dicho sistema, la física clásica asume sin mas que una vez definido el sistema de

coordenadas la obtención de información es inmediata y no requiere ninguna consideración adicional. Imagine el lector un sistema de coordenadas formado por un gran conjunto de relojes muy pequeños (puntuales) distribuidos en una zona del espacio. Los relojes están en reposo respecto al observador y sincronizados entre sí; de modo que cada reloj “conoce” su posición (x,y,z) y la hora actual (t) . Una partícula se mueve en el sistema y queremos saber las posiciones que ocupa a medida que pasa el tiempo. Es evidente que esta información no es intrínseca a la partícula ni al sistema de coordenadas, sino que depende de un proceso en que la partícula y el sistema de coordenadas *interaccionan*. La forma mas sencilla es que la partícula emita una señal que capta un reloj próximo, tan próximo como queramos, de modo que en dicho reloj quedan memorizados los valores (x,y,z,t) asociados a la partícula. Si la señal emitida es un fotón provocará una reacción en la partícula según el principio de conservación del impulso mecánico y según el *principio de Heisenberg* esto llevará asociado una imprecisión en la posición de la partícula. En caso de partículas atómicas la imprecisión en la posición puede ser mayor que el tamaño de la propia partícula. ¿De qué sirve entonces nuestro sistema de coordenadas en el caso de partículas en el dominio atómico? La Mecánica Cuántica, partiendo de datos experimentales sobre el comportamiento de la materia a escala atómica, propone un replanteamiento radical de los fundamentos de la ciencia física y del significado del acto de medir introduciendo una serie de nuevos conceptos fundamentales:

1-La Hipótesis y las ondas de DeBroglie. El principio de Heisenberg.

La Óptica clásica siempre fue una teoría dual, mucho antes del trabajo de DeBroglie. Los conceptos de rayo (partícula) y fase (onda) están perfectamente integrados en la Óptica clásica en resultados como el teorema de Malús-Dupín (ver trabajo Sobre la Ecuación de Ondas). El concepto de rayo de luz sigue siendo relevante en un proceso esencialmente ondulatorio como la difracción. De hecho la difracción se puede describir como el intento de aislar un único rayo, como si de un *átomo de luz* se tratase, haciéndolo pasar por una rendija. Pero la respuesta de la luz a esto es precisamente una *dispersión de rayos*. Este punto de vista es consistente con el *principio de incertidumbre de Heisenberg* y con la *dualidad onda-partícula*. El concepto óptico de rayo es afín a la *trayectoria de partículas de luz* diferentes a las de la mecánica clásica, ya que estas partículas incluyen la propiedad intrínseca de una fase ondulatoria mediante el concepto de *camino óptico*

$$\int_{p1}^{p2} n(\omega, x, y, z) dl \cdot$$

y esta dualidad de la Óptica se mantiene en escalas arbitrariamente grandes o pequeñas.

Si bien Einstein dio pruebas importantes sobre la existencia de las partículas del campo ondulatorio electromagnético (fotones): como los análisis del efecto fotoeléctrico o el espectro del cuerpo negro, en 1923 el *efecto Compton* (ver *Introducción a la Relatividad*) acabo de disipar cualquier duda sobre la realidad física de las partículas fotón. El mismo año en que se dio a conocer el efecto Compton, DeBroglie hizo pública su hipótesis sobre la *dualidad onda/partícula*. Según esta hipótesis, existe una simetría profunda en la naturaleza de modo que si podemos observar una dualidad de comportamiento onda/partícula en el caso de las ondas

electromagnéticas, también existe esta dualidad onda/partícula en el caso de otras partículas materiales como el caso de electrón. Tres años después, en 1927 en la universidad de Aberdeen, se demostró la hipótesis de DeBroglie reproduciendo el experimento de difracción por doble rendija utilizando haces de electrones. Otra demostración de la hipótesis procede de los experimentos de difracción de haces de electrones que impactan sobre materiales con estructura cristalina. La hipótesis de DeBroglie supone que estas ecuaciones son ciertas

$$\left. \begin{aligned} E = \hbar\omega = \frac{mc^2}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} \\ \vec{p} = \hbar\vec{k} = \frac{m\vec{v}}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \psi(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) = \psi\left(\frac{\vec{p} \cdot \vec{r}}{\hbar} - \frac{Et}{\hbar}\right)$$

En la propuesta original de DeBroglie E y p son los valores relativistas de energía cinética e impulso mecánico de una partícula libre y las ecuaciones anteriores relacionan estas magnitudes mecánicas con los conceptos ondulatorios de frecuencia ω y número de ondas k . La hipótesis no nos informa sobre la amplitud de la onda hipotética ψ , aunque podemos introducir las dependencias funcionales anteriores para el caso de una onda plana, que es la elección mas adecuada para una partícula libre. En este punto podemos enlazar con la explicación clásica de la experiencia de la doble rendija, basado en la ecuación diferencial de Helmholtz. El lector puede ver una explicación completa en el trabajo *sobre la ecuación de ondas* y allí se ve que los cálculos se realizan describiendo la onda plana incidente mediante una función exponencial compleja $e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$. Debido a la linealidad del proceso, los cálculos se simplifican enormemente utilizando la exponencial compleja, pero habida cuenta que el campo electromagnético físico debe asociarse a la parte real, tanto de los resultados obtenidos como de la onda incidente. Entonces, tanto la exponencial compleja como la correspondiente parte real conducen a soluciones de la ecuación de Helmholtz que explican el fenómeno de interferencia/difracción del experimento de la doble rendija. Pero mientras que la solución real es consistente con la medida del campo electromagnético, esta solución real no es consistente con la *interpretación probabilista de la mecánica cuántica*. En efecto, el cuadrado de la parte real sería algo proporcional a $\cos^2(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)$. Pero según el *principio de Heisenberg* (ver mas adelante), si el impulso mecánico de la partícula p está determinado, entonces la posición de la partícula nos es totalmente desconocida. En términos estadísticos esto significa que la probabilidad de encontrar a la partícula es la misma en cualquier punto del espacio de la onda de DeBroglie, y esta propiedad no se sigue de la parte real de la exponencial compleja. En cambio la amplitud de la propia exponencial compleja si es un valor constante: $|Ae^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}| = |A|$, que no depende de la posición ni del tiempo; este hecho es suficiente para establecer que *si la onda plana de DeBroglie corresponde a un estado cuántico su mejor representación es una exponencial compleja*. Esta elección permite mantener principios fundamentales de la mecánica cuántica y justificar los resultados ondulatorios del experimento de las dos rendijas con partículas como electrones.

Sin embargo no está todo dicho sobre las ondas de DeBroglie y el concepto tiene una profundidad suficiente como para ser una pieza que enlaza los fundamentos de la

mecánica cuántica y de la *relatividad*. La velocidad de la onda plana de DeBroglie para una partícula libre será $\omega/k=E/p$ y utilizando la energía cinética y el impulso mecánico de la relatividad tenemos $\omega/k=c^2/v$; donde c es la velocidad de la luz en el vacío y v la velocidad de la partícula. Tenemos por tanto un objeto que se mueve por encima de la velocidad de la luz en el vacío y según la relatividad especial esto es imposible por principio. La solución de este problema depende de asociar la partícula libre no a una única onda plana de DeBroglie, sino a un *paquete de ondas planas de DeBroglie*. Recordando lo dicho en el trabajo *sobre la ecuación de ondas*, una onda plana en mecánica clásica es un concepto ideal en tanto que para medios ondulatorios muy extensos ocupa todo el espacio y tiene por tanto asociada una energía tan grande como queramos. Para solucionar este problema de la física clásica hemos introducido allí el concepto de *paquete de ondas planas*: una superposición lineal de un grupo de ondas planas, de aproximadamente la misma longitud de onda y que interfieren destructivamente en todas partes excepto en el volumen o tamaño finito del paquete. Las consecuencias en física clásica son las siguientes:

A-Para que un paquete de ondas planas tenga un tamaño finito, y por tanto su energía esté limitada, es necesario que exista en el paquete cierta amplitud de vectores de onda Δk de modo que se verifica en $t=0$ para la componente x : $\Delta k_x \Delta x \approx 2\pi$; y lo mismo para las componentes y, z . Donde Δx representa el tamaño del paquete de ondas en la dirección x . Además el paquete tiende a deshacerse con el tiempo, lo que significa que sus dimensiones Δx aumentan inevitablemente y tenemos en realidad $\Delta k_x \Delta x \geq 2\pi$; y análogamente para las coordenadas y, z .

B-En el paquete de ondas planas existen dos velocidades: la velocidad de fase $v_f = \omega_0/k_0$ y la velocidad de grupo $v_g = d\omega/dk|_{k_0}$, velocidades evaluadas para el vector de onda central del paquete k_0 , siendo la de grupo la velocidad con la que el paquete de ondas transporta energía.

Aplicando estos dos resultados al caso de un paquete de ondas planas de DeBroglie tenemos:

Multiplicando la expresión del apartado A por la constante de Planck ($\hbar = h/2\pi$) tenemos $\hbar \Delta k_x \Delta x \geq 2\pi \hbar \rightarrow \Delta p_x \Delta x \geq h$. Tomando Δx como la amplitud de posición de la partícula dentro del paquete y Δp_x la correspondiente amplitud en el impulso mecánico, obtenemos un resultado consistente con el *principio de incertidumbre de Heisenberg*: las variables posición (x) e impulso mecánico de una partícula (p_x) son *complementarias*, es decir, una determinación precisa de una de ellas implica una alta indeterminación en la otra.

Según B, para un paquete de ondas de DeBroglie $v_g = d\omega/dk|_{k_0} = dE/dp|_{k_0} = v < c$, es decir, la velocidad de grupo del paquete corresponde a la velocidad de la "partícula" asociada a la onda plana de DeBroglie central del paquete. De este modo la energía que transporta el paquete de ondas incluye la energía relativista de la partícula, es decir, la partícula completa. En su momento DeBroglie llamó a este fenómeno *onda de materia*. Finalmente vemos que una partícula libre no puede superar nunca la velocidad de la luz en el vacío (c); lo cual es consistente con el *principio de relatividad de Einstein*.

Esta consistencia entre principios tan básicos nos dice que el concepto primario que debemos utilizar para representar la dualidad onda-partícula no es el de onda plana de DeBroglie, sino el de *paquete de ondas de DeBroglie*. La fase del paquete de ondas corresponde a la fase de la onda plana central del paquete, de modo que las experiencias físicas que dependen exclusivamente de la fase : interferencia y difracción, se tratan de la misma forma que si el paquete se reduce a la correspondiente onda plana.

El paquete de ondas de DeBroglie no representa un conjunto de partículas sino una sola partícula, pero con una cantidad *infinita* de coordenadas de posición y valores de velocidad correspondientes a las amplitudes de posición y velocidad del principio de indeterminación. En rigor, una partícula puntual en mecánica cuántica es un punto en un *espacio de infinitas dimensiones* distinto del espacio euclídeo de la física clásica. Todo lo que nos llega de este mundo cuántico son probabilidades y patrones de interferencia. Recuerde lo dicho aquí al llegar a la sección sobre el experimento de la doble rendija, cuando se diga que un solo electrón pasa simultáneamente por las dos rendijas y vea el lector por sí mismo el difícil ajuste entre conceptos clásicos y cuánticos.

Campo de fase de una partícula libre y dispersión del paquete de ondas.

En consistencia con el concepto de paquete de ondas y la velocidad de grupo, debemos escribir la fórmula de DeBroglie, para bajas velocidades respecto a la luz, de esta forma

$$\bar{p} = m\bar{v} = m \left(\frac{\partial \omega}{\partial k_x} \quad \frac{\partial \omega}{\partial k_y} \quad \frac{\partial \omega}{\partial k_z} \right) = m \nabla_{\vec{k}} \omega = \hbar \vec{k}$$

donde introducimos las componentes vectoriales de la velocidad de grupo. Integramos fácilmente esta ecuación multiplicando escalarmente por $d\vec{k}$

$$m \nabla_{\vec{k}} \omega \cdot d\vec{k} = \hbar \vec{k} \cdot d\vec{k} \Rightarrow d\omega = \frac{\hbar}{2m} dk^2 \Rightarrow \omega - \omega_0 = \frac{\hbar k^2}{2m}$$

donde ω_0 es la frecuencia correspondiente a la onda con $k=0$. Formalmente este resultado tiene un aspecto similar a la fórmula de Cauchy para el índice de refracción de la luz en función de su frecuencia y por tanto representaría la dispersión ondulatoria de un medio de propagación. Con la salvedad de que en nuestro caso el medio de propagación es el vacío y se trata de ondas de DeBroglie. El campo de fase calculado se relaciona inmediatamente con la energía E de la partícula multiplicando por la constante de Planck

$$E - E_0 = \hbar \omega - \hbar \omega_0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{p^2}{2m}$$

el término E_0 corresponde en general a una energía que no depende de k ; es decir, no depende del impulso mecánico de la partícula. En física clásica esto equivale a una *energía potencial* o la *energía de reposo* de una partícula (mc^2). En tanto que las variaciones de energía potencial y de masa en reposo sean despreciables, podemos eliminar el término E_0 simplemente estableciéndolo como origen de energías $E_0=0$, de modo que finalmente tenemos el siguiente campo de fase consistente con la mecánica clásica no relativista

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

Una simple división por k nos permite calcular la velocidad de fase ω/k . Recordemos que la dispersión del paquete de ondas se debe a las diferentes velocidades de fase de cada componente. De este modo la dispersión del paquete será proporcional a la derivada de la velocidad de fase respecto al número de onda

$$\frac{d\left(\frac{\omega}{k}\right)}{dk} = \frac{\hbar}{2m}$$

lo que resulta en un valor constante, pero con la importante propiedad de ser inversamente proporcional a la masa. Por tanto la dispersión del paquete disminuye con la masa de la partícula. Si es el caso de objetos muy masivos macroscópicos la dispersión del paquete de ondas es despreciable. La teoría de DeBroglie se aplica en principio a cualquier objeto independientemente de su masa. Hasta ahora y dentro de los límites de la técnica experimental se ha constatado la existencia de ondas de DeBroglie no solo en electrones, sino en protones, neutrones, átomos y moléculas complejas superando los 60 átomos; y no parece haber un límite de tamaño a parte de la precisión del sistema experimental.

2-Funciones de onda y partículas

Una partícula ya no se representa, siguiendo nuestra intuición, como una función trayectoria dependiente de una sola variable temporal : $[x(t),y(t),z(t)]$ sino como un campo $\psi(x,y,z,t)$ complejo; es decir, con partes real e imaginaria; de cuatro variables independientes en el dominio de todo el espacio y el tiempo. Como el lector sabe, todo número complejo se puede expresar en sus componentes de *amplitud* y *fase*. Los atributos y responsabilidades mas importantes de esta función son

1.1-Cuadrado integrable : el cuadrado de la *amplitud* $|\psi(x,y,z,t)|^2$ es la *densidad de probabilidad* asociada a la localización de la *partícula* en un volumen diferencial $dx dy dz$ entorno un punto (x,y,z) en el instante t . De esta forma, la integral de esta densidad en todo el espacio debe *existir* y valer 1. Además siempre supondremos que este campo $\psi(x,y,z,t)$ y sus derivadas no tienen discontinuidades de ningún tipo en ningún contexto físico.

1.2- La *fase* del campo ψ debe justificar el comportamiento de *onda*; de modo que puede explicar fenómenos lineales de interferencia y difracción. En concreto la experiencia de la difracción por *doble rendija de Young*, y de esto debemos esperar que $\psi(x,y,z,t)$ verifique una ecuación diferencial lineal similar a la de *Helmholtz* [2]; con la que se explica clásicamente la difracción de la luz. Veremos mas adelante que se trata de la *ecuación de Schrödinger*.

Este campo $\psi(x,y,z,t)$ conocido como *función de onda* describe el *estado cuántico* de la partícula y representa la extraña mezcla de probabilidades e interferencias con que la mecánica cuántica describe la dualidad onda/partícula. Aunque las dimensiones del cuadrado de este campo están relacionadas con una densidad espacial de probabilidad, es esencialmente adimensional. Note el lector que $\psi(x,y,z,t)$ no supone un mayor conocimiento de la estructura interna de la partícula que sigue considerándose puntual y por tanto sin partes distinguibles.

Imagine el lector un rayo de luz que incide en un cristal de cuarzo; sabemos que parte de la luz es reflejada y parte refractada. Si reducimos esto al caso de una partícula fotón, este fotón estará o bien en la onda reflejada o en la refractada. Pero como el *estado cuántico* está asociado a la *probabilidad* de detección del fotón resulta que dicho estado cuántico debe incluir la suma de la onda reflejada y la refractada; ya que en ambas ondas puede ser detectado el fotón. El postulado de probabilidad también permite definir *valores medios o esperados* de las magnitudes físicas y de este modo hacer un contraste con los resultados de la física clásica.

3-Magnitudes físicas y Operadores.

La *medida* de una magnitud física relevante de una partícula: posición, impulso mecánico y angular, energía, etc; será la *información resultante* del correspondiente *aparato de medida* actuando sobre la partícula. En nuestro contexto matemático describimos la función del aparato de medida *en relación* con un operador matemático lineal sobre la función de onda de la partícula. Este operador incluye derivadas parciales y/o matrices, puede tener también parte real y parte imaginaria y *su forma matemática no depende de la función de onda o estado cuántico ψ específico de la partícula, sino solamente de la magnitud física medida*. La acción de un operador sobre una función de onda resulta en general en una función de onda diferente y por tanto en una modificación del estado de la partícula, cosa no deseable en relación a la obtención de una medida precisa; esta situación restringe *a priori* el problema de la medida de una magnitud física al caso en que la acción del correspondiente operador sobre la función de onda no la modifica esencialmente. Tampoco es aceptable que la forma matemática de un operador sea dependiente de un sistema de coordenadas privilegiado determinado, y debe ser igual en cualquier sistema de coordenadas; lo que geoméricamente significa que los operadores deberían ser algún tipo de *tensor*. Con estas consideraciones definimos que si **A** es un operador de la mecánica cuántica, entonces *el conjunto de números (escalares o vectores) reales posibles a_i resultantes de una medida física de la magnitud correspondiente verifica la ecuación de valores propios del operador*:

$$\mathbf{A} \psi_i(x,y,z,t) = a_i \psi_i(x,y,z,t)$$

y las funciones ψ_i describen los *posibles estados de medida o estados propios de la partícula* asociados al operador **A**. Esto significa que el aparato de medida no modifica esencialmente el estado cuántico correspondiente y las medidas a_i posibles están codificadas en los estados de medida ψ_i , actuando el operador correspondiente como descodificador de las medidas a_i en dichos estados según la fórmula anterior. La linealidad de la mecánica cuántica también permite estados que sean combinación lineal de los estados de medida anteriores, pero estos no pueden calificarse como estados de medida de la partícula y no tienen un valor determinado de la magnitud medida, sino una *distribución de probabilidad de los distintos valores de medida posibles*. Si conocemos el operador **A**, la expresión anterior corresponde a una ecuación diferencial que puede resolverse obteniendo el conjunto de valores y funciones propias $\{a_i, \psi_i(x,y,z,t)\}$.

Existe un álgebra de operadores cuyo conocimiento es indispensable. Dados dos operadores **A, B** se define el operador de conmutación $[\mathbf{A}, \mathbf{B}] = \mathbf{AB} - \mathbf{BA}$. Si el conmutador no es nulo entonces el resultado de las medidas de **A** y **B** no es

independiente del orden en que se tomen y podemos decir que el resultado conjunto de las dos medidas incluye algún tipo de interferencia ente medidas o indeterminación de ellas. Si el conmutador es nulo, entonces esta interferencia no existe y los operadores \mathbf{A}, \mathbf{B} comparten el mismo conjunto de funciones propias $\{\psi_i(x, y, z, t)\}$, pero con distintos valores propios. Si el conmutador no es nulo, entonces no existe ningún estado cuántico $\psi(x, y, z, t)$ que tenga valores bien definidos *simultáneamente* para las magnitudes asociadas a los operadores \mathbf{A} y \mathbf{B} . En todo caso existe un álgebra básica de conmutadores; que puede demostrarse fácilmente. Para cualesquiera operadores $\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}$:

$$[\mathbf{A}, \mathbf{C}] = -[\mathbf{C}, \mathbf{A}] ; [\mathbf{A} + \mathbf{B}, \mathbf{C}] = [\mathbf{A}, \mathbf{C}] + [\mathbf{B}, \mathbf{C}] ; [\mathbf{A}, \mathbf{BC}] = [\mathbf{A}, \mathbf{B}] \mathbf{C} + \mathbf{B} [\mathbf{A}, \mathbf{C}]$$

Dado que los operadores cuánticos solo dependen de la magnitud física que representan y por tanto deben ser independientes de la función de onda sobre la que actúen, esto nos permite obtener fácilmente los operadores de impulso mecánico y de energía de una partícula a partir del *caso límite* de la onda plana de DeBroglie buscando las correspondientes ecuaciones en valores propios

$$\psi(\vec{r}, t) = e^{\frac{i(\vec{p}\cdot\vec{r} - Et)}{\hbar}} \Rightarrow \begin{cases} \{-i\hbar\nabla\}\psi = \vec{p}\psi \\ \left\{i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\right\}\psi = E\psi \end{cases}$$

estos operadores son componentes del vector gradiente en cuatro dimensiones en el espacio de Minkowski (ver *Introducción al Electromagnetismo*) y por tanto tienen la misma forma en cualquier sistema de coordenadas inercial, sea clásico o relativista. Debemos aclarar una propiedad importante del operador energía que hemos encontrado. En la aproximación clásica no relativista la energía cinética de una partícula es proporcional al cuadrado del impulso mecánico, y podemos encontrar un operador correspondiente a la energía cinética para el caso de una onda de DeBroglie calculando la divergencia de la ecuación en valores propios del impulso mecánico de esta forma

$$\nabla \cdot (-i\hbar\nabla\psi) = \nabla \cdot (\vec{p}\psi) = \begin{cases} \psi\nabla \cdot \vec{p} + \vec{p} \cdot \nabla\psi \\ -i\hbar\nabla^2\psi \end{cases} \Rightarrow \left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\right\}\psi = \frac{\vec{p}^2}{2m}\psi$$

Obtenemos un operador para la energía cinética de una onda de DeBroglie. Dado que los operadores deben ser independientes de la función de onda particular y depender solo de la magnitud física asociada, suponemos que los operadores candidatos encontrados, incluido este de la energía cinética, son válidos en general. El operador de energía cinética encontrado es esencialmente el operador Laplaciano y es efectivamente, en el contexto de los sistemas de coordenados cartesianos de la *física clásica*, independiente del sistema de coordenadas; como el lector puede comprobar en el trabajo *introducción a la mecánica de fluidos*. Dado que encontramos dos operadores muy diferentes (actúan sobre variables independientes) asociados a la energía, pero uno de ellos específico de la energía cinética, debemos concluir que el otro operador dependiente de la derivada parcial en el tiempo corresponde a la *energía total de la partícula* incluyendo al menos la suma de las energía cinética y potencial clásicas. En el caso particular de la onda de DeBroglie la energía total equivale a la energía cinética; si aproximamos la energía relativista para bajas velocidades tenemos

$$\left. \begin{aligned} \left\{ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right\} \psi &= E\psi \\ E &= \frac{mc^2}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} \approx mc^2 + \frac{p^2}{2m} + \dots (p = mv) \end{aligned} \right\} \approx \left(mc^2 + \frac{p^2}{2m} \right) \psi \Rightarrow \left\{ -mc^2 + i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right\} \psi \approx \frac{p^2}{2m} \psi$$

Note el lector que hemos modificado el operador energía total introduciendo un término $-mc^2$; pero veremos mas adelante que esta no es una modificación físicamente relevante. Dado que su objetivo primero es el comportamiento dinámico de *partículas elementales con masas y cargas determinadas y constantes*, la mecánica cuántica no considera ningún tipo de *variación* de energía interna en las partículas y por tanto el término mc^2 , que en relatividad representa una energía interna, se considera un valor constante en mecánica cuántica. Las funciones de onda ψ que verifiquen las ecuaciones en valores propios del impulso mecánico y de la energía total no pueden ser ni reales puras ni imaginarias puras debido a la presencia de la unidad compleja i como factor en la ecuación de valores propios; las funciones de onda correspondientes *deben incluir partes real e imaginaria ambas no nulas*.

Ahora toca hacer también el camino contrario y ver las consecuencias sobre la función de onda de las anteriores definiciones de operadores. Para ello representamos una función de onda genérica en la forma *Amplitud-Fase* $\psi(r,t) = |\psi|e^{i\theta}$ y aplicamos las ecuaciones en valores propios, donde $|\psi|$ y θ serán *funciones reales*, sin componente imaginaria, de la posición y el tiempo. Veamos el caso del operador de energía, donde ahora E representa la energía total en el caso genérico

$$\left\{ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right\} |\psi|e^{i\theta} = \left\{ \begin{aligned} i\hbar \frac{\partial |\psi|}{\partial t} e^{i\theta} - \hbar \frac{\partial \theta}{\partial t} |\psi| e^{i\theta} \\ E |\psi| e^{i\theta} \end{aligned} \right\} \Rightarrow i\hbar \frac{\partial |\psi|}{\partial t} - \hbar \frac{\partial \theta}{\partial t} |\psi| = E |\psi|$$

De acuerdo al significado físico de la energía el valor E debe ser un número real, y el resultado anterior conduce a las siguientes consecuencias

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial |\psi|}{\partial t} = 0 \Rightarrow |\psi| &= f(\vec{r}) \\ \hbar \frac{\partial \theta}{\partial t} = -E \Rightarrow \theta &= -\frac{E}{\hbar}t + g(\vec{r}) \end{aligned} \right\} \Rightarrow \psi(\vec{r},t) = \left\{ f(\vec{r}) e^{ig(\vec{r})} \right\} \left\{ e^{-\frac{E}{\hbar}t} \right\} = \psi_r(\vec{r}) \psi_t(t)$$

es decir, las funciones de onda propias del operador de energía están factorizadas en el producto de una función de la posición y otra función del tiempo; y esta última siempre es $e^{-\frac{E}{\hbar}t}$. Si hacemos lo mismo con el impulso mecánico tenemos

$$\left\{ -i\hbar \nabla \right\} |\psi|e^{i\theta} = \left\{ \begin{aligned} -i\hbar e^{i\theta} \nabla |\psi| + \hbar |\psi| e^{i\theta} \nabla \theta \\ \vec{p} |\psi| e^{i\theta} \end{aligned} \right\} \Rightarrow -i\hbar \nabla |\psi| + \hbar |\psi| \nabla \theta = \vec{p} |\psi|$$

de nuevo el impulso mecánico solo puede ser un número (vector) real y por tanto

$$\left. \begin{aligned} \nabla |\psi| = 0 \Rightarrow |\psi| &= f(t) \\ \hbar \nabla \theta = \vec{p} \Rightarrow \theta &= \frac{\vec{p} \cdot \vec{r}}{\hbar} + g(t) \end{aligned} \right\} \Rightarrow \psi(\vec{r},t) = \left\{ e^{i\frac{\vec{p} \cdot \vec{r}}{\hbar}} \right\} \left\{ f(t) e^{ig(t)} \right\} = \psi_r(\vec{r}) \psi_t(t)$$

de nuevo las funciones de onda aparecen factorizadas en parte espacial y parte temporal, pero ahora la parte espacial siempre vale $e^{i\frac{\vec{p}\cdot\vec{r}}{\hbar}}$. Note el lector que si existen estados cuánticos en forma de onda esférica de la forma $\frac{1}{r}e^{i\frac{\vec{p}\cdot\vec{r}}{\hbar}}$, entonces estos estados cuánticos no pueden tener un valor determinado del impulso mecánico p , y el vector p debe ser una variable en un campo $p(r)$ asociado a la componente dual ondulatoria. Sin embargo la onda esférica si tiene un valor determinado de energía cinética y es solución de la ecuación en valores propios de la energía cinética. Veremos mas de esto al estudiar el experimento de las dos rendijas.

La interpretación física del *principio de incertidumbre de Heisenberg* muestra que no podemos medir simultáneamente la posición y el impulso mecánico de una partícula. Definimos el operador posición \mathbf{X} actuando sobre cualquier función de onda de la siguiente forma $\mathbf{X}\psi(x,y,z,t)=(x,y,z)\psi(x,y,z,t)$. Pese a su apariencia, la definición anterior no es una ecuación de valores propios; solo lo es si ψ es una función delta de Dirac adecuada muy diferente de la exponencial compleja asociada al impulso mecánico, como puede verse mas adelante en la sección sobre el experimento de la doble rendija. El principio de Heisenberg nos dice que no existe ningún estado cuántico ψ matemáticamente consistente tal que una partícula tenga simultáneamente una posición y un impulso mecánico definidos con exactitud. Por tanto el concepto clásico de trayectoria de una partícula, que exige una determinación perfecta de la posición y el impulso de la partícula en cada punto, no encaja en mecánica cuántica; en cambio adquieren mayor importancia conceptos clásicos que puede considerarse independientes de la trayectoria, como los principios de conservación de la energía y el momento angular. El principio de Heisenberg también indica que el estado cuántico del electrón no es aplicable exclusivamente en el contexto atómico, sino que es una propiedad intrínseca de cualquier partícula. Sobre el operador de posición y el significado físico del proceso de medida en mecánica cuántica véase también la sección *el experimento de la doble rendija*.

Otro operador básico es el momento angular \mathbf{L} y su módulo al cuadrado, que puede definirse a partir de los anteriores como

$$\mathbf{L} = \mathbf{X} \times \mathbf{P} \rightarrow -i\hbar(x,y,z) \times \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right); \mathbf{L}^2 = \mathbf{L}_x^2 + \mathbf{L}_y^2 + \mathbf{L}_z^2$$

El gradiente es una operación diferencial asociada a un punto, y (x,y,z) es el radio-vector a ese punto desde el origen de coordenadas. Note el lector que los operadores presentados son mas bien *definiciones* y que la mecánica cuántica solo ofrece reglas heurísticas para la formulación de los operadores. En la sección sobre *efecto Zeeman y Hamiltoniano* y en la sección *Planteamiento de Hamilton* de [8] se explica esto algo mas.

Los mismos sistemas de coordenadas utilizados en física clásica son importantes en mecánica cuántica; pero la mecánica cuántica introduce un objeto ajeno a la física clásica entre el sistema de coordenadas y la medida : el operador; formulado matemáticamente en el contexto del sistema de coordenadas utilizando derivadas parciales de las coordenadas y ,en general, mediante componentes tensoriales. En la

sección sobre funciones de Green y vacío físico veremos detalles adicionales sobre los sistemas de coordenadas en mecánica cuántica.

4-La ecuación de Schrödinger

Al hablar de los operadores, vimos que existe un operador correspondiente a la energía total de la partícula que debe incluir la posible energía potencial. Esta idea se concreta ahora en forma de postulado y cualquier estado cuántico ψ no afectado por un proceso de medida debe verificar la *ecuación de Schrödinger*

$\mathbf{H}\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}$, donde reconocemos a la derecha el operador energía total de la partícula y a la izquierda el operador \mathbf{H} es un operador derivado del *Hamiltoniano del sistema según la mecánica analítica clásica*. Este postulado permite plantear el análisis cuántico de un *sistema de partículas* partiendo del correspondiente sistema de partículas clásico; lo que facilita, al menos inicialmente, el planteamiento y la solución del problema. *La ecuación de Schrödinger es la puerta de entrada a la física cuántica desde la física clásica*. A lo largo del texto aparecerán referencias a este postulado, sin embargo podemos deducir esta ecuación fácilmente en el caso mas simple de una partícula libre no sometida a fuerzas, recordando los resultados anteriores al igualar la ecuación en valores propios de la energía cinética y de la aproximación clásica de la energía total

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right\} \psi = \left\{ -mc^2 + i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right\} \psi \Rightarrow \left\{ \mathbf{H} \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + mc^2 \right\} \psi = \left\{ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right\} \psi$$

el término mc^2 es un valor constante que puede interpretarse como una *energía potencial V constante*, ya que las situaciones dinámicas dependen de gradientes de energía potencial, y hay libertad de elección de un valor de referencia para V . El comportamiento físico correspondiente no debe depender de la elección de esta referencia.

El operador H se define para un sistema de partículas y en el caso mas simple de un sistema de partículas que no interaccionan entre ellas, sin energía potencial, sería

$$\mathbf{H} = \sum_i H_i = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2$$

donde el índice i identifica una partícula y el operador naba cuadrado actúa sobre las coordendas (x_i, y_i, z_i) de la partícula numerada por i . En cambio el tiempo es igual para todas las partículas, al menos en física clásica, y por tanto el operador energía $i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ es

el mismo para una partícula o para un sistema de partículas. Por tanto la ecuación

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}$$

es válida para una única partícula. Como hemos visto, una onda de DeBroglie es solución de la ecuación diferencial de Schrödinger para una partícula libre, pero también lo es cualquier paquete de ondas de DeBroglie

$$\left. \begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)} &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)} \\ \omega &= \hbar \frac{k^2}{2m} \end{aligned} \right\} \Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \int_{-\infty}^{\infty} p(k) e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)} dk = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \int_{-\infty}^{\infty} p(k) e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)} dk$$

y por tanto un paquete de DeBroglie no representa un conjunto de partículas iguales, sino una sola partícula. Además el paquete, a diferencia de la onda pura de DeBroglie, no es solución de la ecuación en valores propios de la energía cinética.

5-Consistencia entre postulados

Si planteamos la ecuación de Schrödinger para un sistema de partículas no afectado por fuerzas externas llegamos, partiendo de la mecánica analítica clásica, al siguiente resultado para el operador Hamiltoniano

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{CM}^2 + \frac{1}{2} \bar{L} \cdot \left(\bar{I}^{-1} \bar{L} \right) + \left\{ \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + \sum_{i \neq j} V_{ij} \right\}; \sum_i m_i = M$$

el primer sumando corresponde a la energía cinética del centro de masas y es en efecto un operador sobre las coordenadas del centro de masas.

El segundo término es la energía de rotación del sistema respecto al centro de masas y requiere que nuestro sistema tenga cierta rigidez; este puede ser el caso de la rotación de una molécula compleja respecto a su centro de masas. El operador presentado procede directamente de la energía cinética de rotación en mecánica clásica, donde I es el momento de inercial respecto al centro de masas y L es el momento angular rígido respecto al centro de masas

$$\frac{1}{2} \bar{\omega} \cdot \bar{L} = \frac{1}{2} \bar{L} \cdot \left(\bar{I}^{-1} \bar{L} \right) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} L_x & L_y & L_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{yx} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{zx} & I_{zy} & I_{zz} \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} L_x \\ L_y \\ L_z \end{pmatrix}$$

Si la rotación se efectúa sobre un eje principal del sistema este término se simplifica a $L^2/2I_{xx}$, donde I_{xx} es el momento de inercia del sistema para la rotación referida a dicho eje principal y tenemos un operador proporcional al operador momento angular (referido al punto del centro de masas) al cuadrado.

El término entre llaves del Hamiltoniano corresponde a la energía interna del sistema y depende de *velocidades relativas al centro de masas* para los términos de energía cinética y de *distancias relativas entre las partículas interactuantes* para los términos de energía potencial.

El análisis clásico de los grados de libertad del sistema nos dice que tenemos tres grupos de variables libres

- 1-Las variables de posición del centro de masas
- 2-Las variables angulares de rotación respecto al centro de masas, por ejemplo los tres ángulos de Euler correspondientes
- 3-Las posiciones $\{r_i^{CM}\}$ relativas al centro de masas de cada una de las partículas del sistema.

En la formulación Lagrangiana o Hamiltoniana suponemos que estas variables pueden variar de forma *independiente* unos de otros. La evolución real del sistema será aquella variación de las coordenadas que minimice la correspondiente integral de acción. En la versión cuántica seguimos manteniendo la independencia de estas coordenadas, pero la consecuencia de esto es que podemos factorizar la función de onda asociada a los estados propios del sistema como producto de tres sub-funciones de onda, cada una dependiente de un grupo de variables

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{CM}^2 + \frac{L^2}{2I} + \left\{ \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + \sum_{i \neq j} V_{ij} \right\} \right] \psi_{CM}(\bar{r}_{CM}) \psi_{ROT}(\alpha, \beta, \gamma) \psi_{INT}(\{r_i^{-CM}\}) \psi_i(t) = \left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right] \psi_{CM}(\bar{r}_{CM}) \psi_{ROT}(\alpha, \beta, \gamma) \psi_{INT}(\{r_i^{-CM}\}) \psi_i(t)$$

Si escribimos la constante correspondiente a la separación de variables (ver trabajo sobre la ecuación de ondas) de la función ψ_{CM} de la forma $p^2/2M$ tenemos

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_{CM}^2\psi_{CM}(\bar{r}_{CM}) = \frac{p^2}{2M}\psi_{CM}(\bar{r}_{CM}) \Rightarrow -\hbar^2\nabla_{CM}^2\psi_{CM}(\bar{r}_{CM}) = p^2\psi_{CM}(\bar{r}_{CM}) \Rightarrow \psi_{CM}(\bar{r}_{CM}) = A\exp i\{\bar{k}\cdot\bar{r}_{CM}\}; \bar{p} = \hbar\bar{k}$$

La hipótesis de DeBroglie exige que p sea en efecto *el impulso mecánico total del sistema* de modo que la función de onda del sistema completo se pueda expresar así

$$\left. \begin{aligned} \psi &= \psi_{INT}\psi_{ROT}\psi_{CM}\psi_t \\ \psi_{CM}\psi_t &= A\exp i\{\bar{k}\cdot\bar{r}_{CM} - \omega t\} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \psi = A\psi_{INT}\psi_{ROT}\exp i\{\bar{k}\cdot\bar{r}_{CM} - \omega t\}$$

El resultado es formalmente una onda de DeBroglie, donde los factores de la exponencial corresponden al *paquete de ondas*. Esta relación entre la onda de DeBroglie y el centro de masas de un sistema nos permite comprender conceptualmente la ubicuidad de este comportamiento ondulatorio : desde electrones y átomos hasta moléculas complejas. Por supuesto los objetos macroscópicos también tienen su centro de masas, pero normalmente su longitud de onda de DeBroglie es muy inferior respecto a los tamaños macroscópicos, lo cual oculta cualquier comportamiento ondulatorio de objetos materiales macroscópicos.

De la misma forma que ocurre en la mecánica analítica clásica, la resolución de la ecuación de Schrödinger exige expresarla en términos de *coordenadas independientes*. Pero el siguiente paso no es aplicar las ecuaciones de Hamilton, sino introducir la separación de variables, donde la función de onda solución es producto de funciones dependientes de variables independientes.

3-El operador Momento Angular de una partícula en coordenadas esféricas.

Partiendo de la definición anterior, del álgebra de operadores y tal como se desarrolla en el apéndice, los distintos operadores de momento angular tienen los siguientes conmutadores

$$[\mathbf{L}_x, \mathbf{L}_y] = i\hbar \mathbf{L}_z ; [\mathbf{L}_y, \mathbf{L}_z] = i\hbar \mathbf{L}_x ; [\mathbf{L}_z, \mathbf{L}_x] = i\hbar \mathbf{L}_y \Rightarrow [\mathbf{L}_z, \mathbf{L}^2] = [\mathbf{L}_y, \mathbf{L}^2] = [\mathbf{L}_x, \mathbf{L}^2] = 0$$

Según estos resultados y los postulados de la mecánica cuántica si tomamos por ejemplo el operador \mathbf{L}_z vemos que conmuta con \mathbf{L}^2 y por tanto comparten un conjunto de funciones propias, sin embargo no es posible añadir mas componentes del momento angular al grupo, ya que no conmutan con \mathbf{L}_z . El cálculo de las funciones propias del conjunto $(\mathbf{L}^2, \mathbf{L}_z)$ se simplifica expresando estos operadores mediante vectores cartesianos, pero expresados en coordenadas esféricas. El sistema de coordenadas cartesiano es preferible de cara a estudiar las condiciones de constancia de cualquier vector. Para esto podemos aprovechar el álgebra del operador gradiente desarrollado en el trabajo sobre mecánica de fluidos [1](apéndice matemático). En este caso podemos transformar el operador gradiente en coordenadas cartesianas por medio de la inversa de la matriz de giro de la base covariante local en esféricas: GL^{-1} , aplicada al operador gradiente en esféricas. Utilizando la forma matricial (tensorial) del producto vectorial tenemos $[\mathbf{r} = (x, y, z) = (r \sin(\theta) \cos(\phi), r \sin(\theta) \sin(\phi), r \cos(\theta)) ; \partial_x \equiv \frac{\partial}{\partial x}, \partial_r \equiv \frac{\partial}{\partial r}, \dots]$

$$\mathbf{L} = \mathbf{X} \times \mathbf{P} \Rightarrow \begin{pmatrix} 0 & -z & y \\ z & 0 & -x \\ -y & x & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{P}_x \\ \mathbf{P}_y \\ \mathbf{P}_z \end{pmatrix} \rightarrow -i\hbar \begin{pmatrix} 0 & -r \cos(\theta) & r \sin(\theta) \sin(\phi) \\ r \cos(\theta) & 0 & -r \sin(\theta) \cos(\phi) \\ -r \sin(\theta) \sin(\phi) & r \sin(\theta) \cos(\phi) & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \partial_x \\ \partial_y \\ \partial_z \end{pmatrix} ; \begin{pmatrix} \partial_x \\ \partial_y \\ \partial_z \end{pmatrix} = GL^{-1} \begin{pmatrix} \partial_r \\ \frac{\partial_\theta}{r} \\ \frac{\partial_\phi}{r \sin(\theta)} \end{pmatrix} \Rightarrow$$

$$\frac{-1}{i\hbar} \begin{pmatrix} \mathbf{L}_x \\ \mathbf{L}_y \\ \mathbf{L}_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -r \cos(\theta) & r \sin(\theta) \sin(\phi) \\ r \cos(\theta) & 0 & -r \sin(\theta) \cos(\phi) \\ -r \sin(\theta) \sin(\phi) & r \sin(\theta) \cos(\phi) & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sin(\theta) \cos(\phi) & \cos(\theta) \cos(\phi) & -\sin(\phi) \\ \sin(\theta) \sin(\phi) & \cos(\theta) \sin(\phi) & \cos(\phi) \\ \cos(\theta) & -\sin(\theta) & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \partial_r \\ \frac{\partial_\theta}{r} \\ \frac{\partial_\phi}{r \sin(\theta)} \end{pmatrix}$$

$$\frac{-1}{i\hbar} \begin{pmatrix} \mathbf{L}_x \\ \mathbf{L}_y \\ \mathbf{L}_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -r \sin(\phi) & -r \cos(\theta) \cos(\phi) \\ 0 & r \cos(\phi) & -r \cos(\theta) \sin(\phi) \\ 0 & 0 & r \sin(\theta) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \partial_r \\ \frac{\partial_\theta}{r} \\ \frac{\partial_\phi}{r \sin(\theta)} \end{pmatrix} \Rightarrow \left. \begin{aligned} \frac{\mathbf{L}_x}{i\hbar} &= \sin(\phi) \partial_\theta + \cos(\phi) \frac{\partial_\phi}{\tan(\theta)} \\ \frac{\mathbf{L}_y}{i\hbar} &= \sin(\phi) \frac{\partial_\phi}{\tan(\theta)} - \cos(\phi) \partial_\theta \\ \frac{\mathbf{L}_z}{i\hbar} &= -\partial_\phi \end{aligned} \right\}$$

note el lector que las componentes cartesianas encontradas del operador momento angular \mathbf{L} *no dependen de la coordenada r, solo de las dos coordenadas angulares (θ, ϕ)* . A partir de esto podemos definir también el operador cuadrado del momento angular $\mathbf{L}^2 = (\mathbf{L}_x)^2 + (\mathbf{L}_y)^2 + (\mathbf{L}_z)^2$ en esféricas

$$\begin{aligned} \frac{-\mathbf{L}_x^2}{\hbar^2} &= \left[\sin(\phi) \partial_\theta + \cos(\phi) \frac{\partial_\phi}{\tan(\theta)} \right] \left[\sin(\phi) \partial_\theta + \cos(\phi) \frac{\partial_\phi}{\tan(\theta)} \right] = \sin^2(\phi) \partial_\theta^2 + \frac{\cos(\phi)}{\tan^2(\theta)} \partial_\phi (\cos(\phi) \partial_\theta) + \sin(\phi) \cos(\phi) \partial_\theta \left(\frac{\partial_\phi}{\tan(\theta)} \right) + \frac{\cos(\phi)}{\tan(\theta)} \partial_\phi (\sin(\phi) \partial_\theta) \\ \frac{-\mathbf{L}_y^2}{\hbar^2} &= \left[\cos(\phi) \partial_\theta - \sin(\phi) \frac{\partial_\phi}{\tan(\theta)} \right] \left[\cos(\phi) \partial_\theta - \sin(\phi) \frac{\partial_\phi}{\tan(\theta)} \right] = \cos^2(\phi) \partial_\theta^2 + \frac{\sin(\phi)}{\tan^2(\theta)} \partial_\phi (\sin(\phi) \partial_\theta) - \cos(\phi) \sin(\phi) \partial_\theta \left(\frac{\partial_\phi}{\tan(\theta)} \right) - \frac{\sin(\phi)}{\tan(\theta)} \partial_\phi (\cos(\phi) \partial_\theta) \\ \frac{-\mathbf{L}_z^2}{\hbar^2} &= \partial_\phi^2 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \mathbf{L}^2 = \mathbf{L}_x^2 + \mathbf{L}_y^2 + \mathbf{L}_z^2 = -\hbar^2 \left[\partial_\theta^2 + \frac{\partial_\theta}{\tan(\theta)} + \frac{\partial_\phi^2}{\sin^2(\theta)} \right]$$

Hasta ahora hemos seguido de alguna forma las indicaciones de la mecánica clásica en la definición de operadores; pero el álgebra nos permite introducir otros operadores que resultarán ser importantes : los operadores de escalera $\mathbf{L}_{\pm} = \mathbf{L}_x \pm i\mathbf{L}_y$. Podemos introducir y calcular estos operadores en coordenadas esféricas de esta forma

$$\mathbf{L}^2 - \mathbf{L}_z^2 = \mathbf{L}_x^2 + \mathbf{L}_y^2 = (\mathbf{L}_x + i\mathbf{L}_y)(\mathbf{L}_x - i\mathbf{L}_y) - i[\mathbf{L}_x, \mathbf{L}_y] \Rightarrow \mathbf{L}^2 - \mathbf{L}_z^2 + \hbar\mathbf{L}_z = \mathbf{L}_+ \mathbf{L}_-$$

$$\begin{aligned} \frac{\mathbf{L}_{\pm}}{i\hbar} &= \frac{\mathbf{L}_x}{i\hbar} \pm i \frac{\mathbf{L}_y}{i\hbar} = \sin(\phi)\partial_{\theta} + \cos(\phi)\frac{\partial_{\phi}}{\tan(\theta)} \pm i \left[\sin(\phi)\frac{\partial_{\phi}}{\tan(\theta)} - \cos(\phi)\partial_{\theta} \right] = [\cos(\phi) \pm i\sin(\phi)]\frac{\partial_{\phi}}{\tan(\theta)} + [\sin(\phi) \mp i\cos(\phi)]\partial_{\theta} = \\ & [\cos(\phi) \pm i\sin(\phi)]\frac{\partial_{\phi}}{\tan(\theta)} \mp i[\pm i\sin(\phi) + \cos(\phi)]\partial_{\theta} = e^{\pm i\phi} \left[\frac{\partial_{\phi}}{\tan(\theta)} \mp i\partial_{\theta} \right] \Rightarrow \end{aligned}$$

$$\mathbf{L}_{\pm} = \mathbf{L}_x \pm i\mathbf{L}_y = \hbar e^{\pm i\phi} \left[i \frac{\partial_{\phi}}{\tan(\theta)} \pm \partial_{\theta} \right] \Rightarrow [\mathbf{L}_z, \mathbf{L}_{\pm}] = \pm \hbar \mathbf{L}_{\pm}; [\mathbf{L}^2, \mathbf{L}_{\pm}] = 0; [\mathbf{L}_+, \mathbf{L}_-] = 2\hbar \mathbf{L}_z$$

4-La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para el átomo de Hidrógeno y el operador momento angular. Armónicos esféricos del Laplaciano.

Si el estado cuántico de una partícula libre $\psi(x,y,z,t) = \psi_r(x,y,z) \psi_t(t)$ se puede tratar como una onda monocromática que verifica la ecuación *estacionaria* (independiente del tiempo) de Helmholtz[2] tenemos, utilizando la fórmula de DeBroglie $p = \hbar k$

$$(\nabla^2 + k^2)\psi_r(x, y, z) = 0; \quad \bar{p} = \hbar \bar{k} \Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_r(x, y, z) = \frac{p^2}{2m} \psi_r(x, y, z)$$

que corresponde a la ecuación en valores propios de la energía cinética. Note el lector que, simplificando el factor masa m , la ecuación anterior es también válida en el límite de partículas de masa nula, como es el caso del fotón. A partir de aquí el camino mas sencillo para introducir una *energía potencial* de la forma $V(x,y,z)$ es recurrir a la fórmula clásica para campos conservativos donde la energía total E es una constante suma de la energía cinética y la potencial. Pero para ser consecuentes con la mecánica cuántica debemos formular la conservación de la energía en términos de los correspondientes operadores : energía cinética, energía potencial y energía total. Dado que la energía potencial es una función de la posición de la partícula ambos operadores, energía potencial y posición, deben estar íntimamente relacionados. Definimos, por analogía con el operador posición, que el efecto del *operador energía potencial V* actuando sobre la función de onda equivale a multiplicar el valor de la función de onda en un punto por el valor correspondiente de la energía potencial asociada al mismo punto de la función de onda, de este modo tenemos

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x, y, z) \right] \psi_r(x, y, z) \psi_t(t) = i\hbar \psi_r(x, y, z) \frac{\partial \psi_t(t)}{\partial t} = E \psi_r(x, y, z) \psi_t(t); \quad \psi_t(t) = e^{-\frac{iE}{\hbar}t} \Rightarrow$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x, y, z) \right] \psi_r = E \psi_r$$

y es evidente que la ecuación diferencial resultante se reduce a la de *Helmholtz* si $V=cte$, lo que equivale a eliminar las fuerzas sobre la partícula : partícula libre. El resultado obtenido es la *ecuación de Schrödinger estacionaria*. Podemos pasar ahora al contexto del átomo de hidrógeno siendo ψ la función de onda el único electrón; ya que el *experimento de Rutherford* demuestra que en el interior del átomo actúa un

potencial de tipo Coulombiano k/r creado por el núcleo atómico central que suponemos fijo en el origen de un sistema de coordenadas esféricas (r, θ, ϕ) (ver *introducción al modelo copernicano y la gravedad de Newton*) La ecuación de Schrödinger se puede presentar como la respuesta al problema de hallar los estado cuánticos en los que el electrón cancela la emisión de radiación por carga acelerada; de modo que la energía E debe considerarse una constante ya que la estabilidad atómica exige que no haya intercambio externo de energía.

El lector puede comprobar fácilmente que los operadores de energía cinética $-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$ y energía potencial V conmutan por separado con el operador de energía total $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}$, pero no entre si; de modo que una medida de energía cinética supone cierta incertidumbre en la energía potencial. Esto es consistente con el *principio de Heisenberg* ya que un conocimiento preciso de la energía potencial exige conocer la posición de la partícula, lo que supone una indeterminación total en el impulso mecánico y por tanto en la energía cinética de la partícula. Pero una medida en la energía total no supone ninguna incertidumbre en las energías cinética y potencial, *supuesto que la energía potencial no depende del tiempo*; y en mecánica cuántica se puede medir la energía total del sistema sin medir las componentes cinética y potencial. En el caso del átomo de Hidrógeno los valores de la energía E total son discretos y discontinuos ya que están determinados por la ecuación de onda de Schrödinger. Pero las energía cinética y potencial no están determinadas de esta forma y el espectro de valores posibles de las correspondientes medidas será una rango real continuo.

La ecuación diferencial estacionaria de Schrödinger se obtiene mediante separación de la variable temporal en la función de onda y esto solo es posible en general si la energía potencial no es función del tiempo. La misma ecuación de Helmholtz solo es válida para estados estacionarios, independientes del tiempo¹. La expresión del *Laplaciano* de la ecuación de Schrödinger estacionaria en esféricas incorpora de forma natural al operador \mathbf{L}^2 que hemos visto antes

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

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \right] + \frac{1}{2m} \frac{\mathbf{L}^2}{r^2} + V(r) \right] \psi(r, \theta, \phi) = E \psi(r, \theta, \phi)$$

En este punto el lector debe notar que los operadores energía $\mathbf{E} = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}$ y cuadrado del momento angular $\mathbf{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\partial_\theta}{\tan(\theta)} + \frac{\partial_\phi^2}{\sin^2(\theta)} \right]$ son conmutativos; lo que físicamente significa que en cualquier sistema podemos obtener medidas simultáneas de Energía y \mathbf{L}^2 . Pero dado que el operador \mathbf{L}^2 solo depende de coordenadas angulares (θ, ϕ) y no de la coordenada radial (r) , las medidas simultáneas de energía y el cuadrado momento angular solamente son posibles si $\psi(r, \theta, \phi)$ admite la siguiente separación de variables: $\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi)$; donde $Y(\theta, \phi)$ es precisamente una función propia del

¹ La ecuación de Schrödinger completa incluye variaciones con el tiempo de la función de onda y por tanto admite potenciales dependientes del tiempo (ver apéndice).

cuadrado del momento angular. Si aplicamos esto a la ecuación diferencial anterior, podemos separar dicha ecuación de esta forma

$$\frac{1}{Y(\theta, \phi)} \frac{\mathbf{L}^2 Y(\theta, \phi)}{\hbar^2} = \lambda = \frac{1}{R(r)} \left[\left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \right] + \frac{2m}{\hbar^2} r^2 (E - V(r)) \right] R(r)$$

Siguiendo el método de separación de variables tenemos dos expresiones : a la derecha una que depende exclusivamente de r y a la izquierda otra que depende exclusivamente de (θ, ϕ) . Siendo todas las variables independientes, esto solo puede significar que λ es una constante en el proceso de integración de la ecuación de Schrödinger. Siguiendo el álgebra de operadores derivado de la Mecánica Cuántica, dado que \mathbf{L}^2 y \mathbf{L}_z son operadores que conmutan, estos dos operadores comparten sus funciones propias. Si la función $Y(\theta, \phi)$ encontrada en la separación de variables es una función propia del operador \mathbf{L}^2 , también debe ser función propia de \mathbf{L}_z .

Aplicar los operadores \mathbf{L}_\pm a $Y(\theta, \phi)$ generará nuevas funciones propias de \mathbf{L}^2 y \mathbf{L}_z ; pero con la notable diferencia de que para estas nuevas funciones generadas a partir de $Y(\theta, \phi)$ el valor propio λ de \mathbf{L}^2 se mantiene (degeneración) y el valor propio m de \mathbf{L}_z aumenta o disminuye en una unidad (no degeneración). Las siguientes fórmulas, fácilmente demostrables con el álgebra de conmutadores, dan cuenta de estas ideas

$$\begin{aligned} \mathbf{L}_\pm \left\{ \frac{\mathbf{L}^2}{\hbar^2} Y(\theta, \phi) = \lambda Y(\theta, \phi) \right\} &\Rightarrow \frac{\mathbf{L}^2}{\hbar^2} (\mathbf{L}_\pm Y(\theta, \phi)) = \lambda (\mathbf{L}_\pm Y(\theta, \phi)) \\ \mathbf{L}_\pm \left\{ \frac{\mathbf{L}_z}{\hbar} Y(\theta, \phi) = m Y(\theta, \phi) \right\} &\Rightarrow \frac{\mathbf{L}_z}{\hbar} (\mathbf{L}_\pm Y(\theta, \phi)) = (m \pm 1) (\mathbf{L}_\pm Y(\theta, \phi)) \\ \frac{\mathbf{L}_z}{\hbar} Y(\theta, \phi) = -i \partial_\phi Y(\theta, \phi) = m Y(\theta, \phi) &\Rightarrow Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta) e^{im\phi} \end{aligned}$$

En la última ecuación se aplican argumentos de separación de variables análogos a los vistos cuando introdujimos de los operadores de impulso mecánico y energía, de modo que la forma de $Y(\theta, \phi)$ es un producto de dos funciones de cada ángulo supuesto que el autovalor m es un número real. Además, si exigimos que $Y(\theta, \phi)$ sea una función *univaluada* de modo que, para (r, θ) fijos $Y(\theta, \phi)$ se repita cíclicamente cada 2π radianes en la variable ϕ ; ya que (r, θ, ϕ) y $(r, \theta, \phi + 2\pi)$ representan el *mismo punto físico*, entonces los valores propios (m) se restringen a *números enteros* : $0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Aplicando conclusiones anteriores sobre la forma de $Y(\theta, \phi)$, la ecuación en valores propios para \mathbf{L}^2 nos lleva a

$$\begin{aligned} \frac{\mathbf{L}^2}{\hbar^2} Y(\theta, \phi) \rightarrow - \left[\partial_\theta^2 + \frac{\partial_\theta}{\tan(\theta)} + \frac{\partial_\phi^2}{\sin^2(\theta)} \right] \Theta(\theta) e^{im\phi} = \lambda \Theta(\theta) e^{im\phi} &\Rightarrow - \left[\partial_\theta^2 + \frac{\partial_\theta}{\tan(\theta)} \right] \Theta(\theta) = \left(\lambda - \frac{m^2}{\sin^2(\theta)} \right) \Theta(\theta) \Rightarrow \\ \frac{1}{\sin(\theta)} \left[\partial_\theta (\sin(\theta) \partial_\theta) \right] \Theta(\theta) = - \left(\lambda - \frac{m^2}{\sin^2(\theta)} \right) \Theta(\theta) \end{aligned}$$

Esta es una ecuación diferencial compleja, pero afortunadamente podemos aplicar resultados vistos en el trabajo *sobre la ecuación de ondas*[2]. En este trabajo se introdujeron los *Polinomios de Legendre* $P_l(\theta)$ en el contexto del desarrollo en serie del *potencial Coulombiano* de una carga en reposo localizada fuera del centro de coordenadas. El lector puede comprobar que tomando $m=0$ la ecuación anterior se reduce a la ecuación diferencial de los polinomios de Legendre con la elección $\lambda=l(l+1)$, y $l=0, 1, 2, 3, \dots$. Tenemos por tanto que los polinomios de Legendre son un conjunto de soluciones válido de $Y(\theta, \phi)$ parametrizados por el par de números $(l, m=0)$.

Para $l=1$ el polinomio de Legendre es $\cos(\theta)$ y es una función propia de los operadores (L^2, L_z) . Si aplicamos los operadores de escalera a esta función tenemos

$$\frac{L_{\pm}}{\hbar} \cos(\theta) = e^{\pm i\phi} \left[i \frac{\partial}{\tan(\theta)} \pm \partial_{\theta} \right] \cos(\theta) = \mp \sin(\theta) e^{\pm i\phi}$$

que son las funciones propias correspondientes a $(l,m)=(1,\pm 1)$. Si volvemos a aplicar el operador escalera para generar las funciones de $m=\pm 2$ tenemos

$$\begin{aligned} \frac{L_+}{\hbar} \sin(\theta) e^{i\phi} &= e^{i\phi} \left[i \frac{\partial}{\tan(\theta)} + \partial_{\theta} \right] \sin(\theta) e^{i\phi} = 0 \\ -\frac{L_-}{\hbar} \sin(\theta) e^{-i\phi} &= -e^{-i\phi} \left[i \frac{\partial}{\tan(\theta)} - \partial_{\theta} \right] \sin(\theta) e^{-i\phi} = 0 \end{aligned}$$

y, por supuesto, se anularán las correspondientes sucesivas aplicaciones de los operadores de escalera. Esta es una propiedad general y puede demostrarse que, para un valor dado de l los valores posibles de m son $-l \leq m \leq l$ que hace un total de $2l+1$ valores posibles para m , incluido $m=0$. El lector puede comprobar esto para el siguiente polinomio de Legendre correspondiente a $l=2, m=0$: $P_2(\theta) = (3\cos^2(\theta)-1)/2$. En el apéndice se presenta una fórmula recursiva para el cálculo de los polinomios de Legendre. De esta forma podemos construir un *conjunto completo* de soluciones dependientes de dos números cuánticos y de variables angulares $Y_l^m(\theta, \phi)$. Se puede demostrar que el conjunto de funciones $Y_l^m(\theta, \phi)$ es, respecto a funciones arbitrarias de dos variables angulares $f(\theta, \phi)$, análogo al conjunto de funciones $\{\sin(nx), \cos(nx)\}$ para funciones $f(x)$ de una sola variable. Si según el teorema de Fourier podemos aproximar una función $f(x)$ en un entorno $[a < x < b]$ en el que toma valores finitos como una suma infinita de funciones $\{\sin(nx), \cos(nx)\}$; resulta que se puede demostrar que podemos hacer lo mismo con los $Y_l^m(\theta, \phi)$ para cualquier función de las dos coordenadas angulares esféricas $f(\theta, \phi) : [0 < \theta < \pi], [0 < \phi < 2\pi]$:

$$f(\theta, \phi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{m=l} f_l^m Y_l^m(\theta, \phi)$$

En este sentido las $Y_l^m(\theta, \phi)$ son un conjunto completo de soluciones, ya que cualquier otra posible solución es una combinación lineal de ellas; sin importar si se trata de una serie infinita. Aunque las funciones $Y_l^m(\theta, \phi)$ encontradas son complejas se pueden obtener valores reales tomando las partes real e imaginaria de las combinaciones de soluciones $Y_l^m(\theta, \phi) \pm Y_l^{-m}(\theta, \phi)$. Desde un punto de vista clásico este conjunto de funciones reales son los *armónicos esféricos* asociados al *operador de Laplace* y su dominio de aplicación excede con mucho la mecánica cuántica : Geodesia, Sismología, Astronomía, Telecomunicaciones... En mecánica cuántica los $Y_l^m(\theta, \phi)$ complejos están asociados a los *orbitales atómicos* y sus capas electrónicas: $l=0$ es un orbital tipo S, $l=1$ es un orbital tipo P, $l=2$ es un orbital tipo D... Para encontrar la forma completa de los estados $\psi(r, \theta, \phi)$ en el *átomo de Hidrógeno* necesitamos resolver la parte radial de la ecuación de Schrödinger.

$$\frac{1}{R(r)} \left[\left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{2m}{\hbar^2} r^2 (E - V(r)) \right] R(r) = l(l+1) \Rightarrow \left[2r \frac{\partial}{\partial r} + r^2 \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right] R(r) + \left(\frac{2m}{\hbar^2} r^2 (E - V(r)) - l(l+1) \right) R(r) = 0$$

dividiendo el resultado por r tenemos

$$\left[2 \frac{\partial}{\partial r} + r \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right] R(r) + \left(\frac{2m}{\hbar^2} r (E - V(r)) - l(l+1) \right) \frac{R(r)}{r} = 0 \Rightarrow$$

$$\{ \text{haciendo } u(r) = rR(r) \} \Rightarrow \frac{d^2 u}{dr^2} + \left(\frac{2m}{\hbar^2} (E - V(r)) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) u = 0$$

Para la solución de esta ecuación diferencial se suele hacer notar al lector que se pueden conseguir soluciones asintóticas para $V(r \rightarrow \infty) \rightarrow 0$ que verifiquen la ecuación

$$\frac{d^2u}{dr^2} + \frac{2m}{\hbar^2} Eu = 0 \Rightarrow \text{Lim}_{r \rightarrow \infty} \{u = rR(r)\} \approx e^{\pm kr} \Rightarrow \text{Lim}_{r \rightarrow \infty} R(r) \approx \frac{e^{-kr}}{r}; \quad k^2 = -\frac{2m}{\hbar^2} E$$

La interpretación probabilista exige que $\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi)$ se anule para $r \rightarrow \infty$ y debemos elegir el exponente negativo. Para que la solución asintótica funcione la energía mecánica debe ser negativa $E < 0$; que clásicamente representa un objeto orbitando alrededor de otro bajo el efecto de una mutua fuerza atractiva. El límite analizado relaciona la energía del sistema directamente con el factor $\exp(-kr)$, similar a una onda de DeBroglie y k está directamente relacionado con el campo de fase ondulatoria. En el caso general debemos mantener este factor ya que es una referencia a la energía total del sistema y por tanto suponemos una solución en forma de *modulación de amplitud* de $\exp(-kr)$ con un polinomio de índice n

$$u(r) = \left(\sum_{i=0}^{i=n} a_i r^i \right) e^{-kr}$$

Sustituyendo esta forma en la ecuación diferencial, el polinomio modulador admite un número finito de términos ($n < \infty$) con esta condición

$$\sqrt{\frac{m}{2|E|}} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon\hbar} = n \Rightarrow E = -\frac{m}{2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon\hbar} \right)^2 \frac{1}{n^2}; \quad n > l; \quad V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon r}$$

donde n es un entero correspondiente al índice máximo del polinomio, Z es el número de cargas elementales del núcleo y l es el número cuántico asociado al módulo del momento angular que hemos visto. Una solución en forma de polinomio con infinitos términos no asegura en general la *convergencia asintótica*; además debemos dar una justificación teórica del *número cuántico principal*, concepto que aparece ya en el modelo de Borh del átomo de hidrógeno. El apéndice incluye un análisis matemático mas detallado.

Podemos hacer cierto contraste de estos resultados con los de la física clásica. En su momento se dijo que el concepto clásico de trayectoria no encaja en la mecánica cuántica, pero en el trabajo *Introducción al modelo Copernicano y a la gravedad de Newton* se vio que, independientemente de la trayectoria, en un sistema como el que analizamos se verificaba siempre la siguiente desigualdad

$$E \geq -\left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon L} \right)^2 \frac{m}{2}$$

Aplicando los resultado anteriores sobre los valores de E y L^2 a esta relación tenemos

$$-\left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon\hbar} \right)^2 \frac{m}{2} \frac{1}{n^2} \geq -\left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon\hbar} \right)^2 \frac{m}{2} \frac{1}{l(l+1)} \Rightarrow n^2 \geq l(l+1) \Rightarrow n > l$$

debido a que (n, l) son números enteros no cabe la igualdad entre ellos si debe verificarse la desigualdad anterior.

Finalmente, la solución encontrada en función de un factor amortiguante exponencial $\exp(-kr)$ que depende de una propiedad ondulatoria (numero de ondas k) tiene una

analogía clásica en el caso de las ondas superficiales en agua, que el lector puede ver analizado en el trabajo sobre *Introducción a la Mecánica de Fluidos*.

5-Teoría general del momento angular de una partícula en mecánica cuántica.

Los resultados que hemos obtenido para el momento angular de una partícula están en el contexto de un campo central Coulombiano. Sin embargo es posible llegar a conclusiones sobre los valores y funciones propios de momento angular de una partícula en cualquier contexto utilizando solamente los principios de la mecánica cuántica que hemos introducido.

La siguiente lista de formulas se derivan directamente de la definición del momento angular que hemos utilizado

$$\mathbf{L}^2 = \mathbf{L}_x^2 + \mathbf{L}_y^2 + \mathbf{L}_z^2 \Rightarrow [\mathbf{L}_z, \mathbf{L}^2] = [\mathbf{L}_y, \mathbf{L}^2] = [\mathbf{L}_x, \mathbf{L}^2] = 0$$

$$[\mathbf{L}_x, \mathbf{L}_y] = i\hbar\mathbf{L}_z ; [\mathbf{L}_y, \mathbf{L}_z] = i\hbar\mathbf{L}_x ; [\mathbf{L}_z, \mathbf{L}_x] = i\hbar\mathbf{L}_y$$

$$\mathbf{L}_\pm = \mathbf{L}_x \pm i\mathbf{L}_y \Rightarrow [\mathbf{L}_z, \mathbf{L}_\pm] = \pm\hbar\mathbf{L}_\pm ; [\mathbf{L}^2, \mathbf{L}_\pm] = 0$$

$$\mathbf{L}_\pm \mathbf{L}_\mp = \mathbf{L}^2 - \mathbf{L}_z^2 \pm \hbar\mathbf{L}_z$$

dado que los operadores \mathbf{L}^2 y \mathbf{L}_z conmutan es posible encontrar estados cuánticos ψ que sean funciones propias de ambos operadores, de modo que

$$\mathbf{L}^2\psi = a\psi ; \mathbf{L}_z\psi = b\psi ; a \geq b^2$$

donde la desigualdad de valores propios es la relación que se espera entre el cuadrado de una componente y el cuadrado del modulo de un vector en cartesianas. En este punto nos vamos afijar en un valor arbitrario a para \mathbf{L}^2 y el máximo valor posible b_{max} para \mathbf{L}_z . Dado que suponemos b_{max} positivo, si aplicamos el operador escalera \mathbf{L}_+ a la ecuación en valores propios de \mathbf{L}_z para el caso b_{max} tenemos, utilizando la lista de fórmulas al principio de esta sección

$$\mathbf{L}_+ \mathbf{L}_z \psi = b_{max} \mathbf{L}_+ \psi \Rightarrow ([\mathbf{L}_z, \mathbf{L}_+] = \hbar\mathbf{L}_+) \Rightarrow \mathbf{L}_z \mathbf{L}_+ \psi = (b_{max} + \hbar)\mathbf{L}_+ \psi$$

lo cual significaría que hemos encontrado en $\mathbf{L}_+\psi$ una función propia de \mathbf{L}_z con un valor propio que supera a b_{max} . Dado que no puede existir una función propia con estas características debe ser $\mathbf{L}_+\psi=0$, es decir, la nueva función propia que hemos encontrado debe anularse en todas partes. Si aplicamos a este resultado el operador \mathbf{L}_- , los resultados de la lista de fórmulas y las ecuaciones de valores propios de \mathbf{L}^2 y \mathbf{L}_z tenemos

$$\mathbf{L}_- \mathbf{L}_+ \psi = (\mathbf{L}^2 - \mathbf{L}_z^2 - \hbar\mathbf{L}_z)\psi = 0 \Rightarrow \mathbf{L}^2\psi = (\mathbf{L}_z^2 + \hbar\mathbf{L}_z)\psi = 0 \Rightarrow$$

$$\mathbf{L}^2\psi = a\psi = b_{max}(b_{max} + \hbar)\psi \Rightarrow a = b_{max}(b_{max} + \hbar)$$

Por otro lado, si aplicamos reiteradamente n veces el operador \mathbf{L}_- a la ecuación en valores propios de \mathbf{L}_z para b_{max} tenemos, utilizando la asociatividad de operadores

$$\mathbf{L}_z \psi = b_{max} \psi \Rightarrow \mathbf{L}_- \mathbf{L}_z \psi = b_{max} \mathbf{L}_- \psi \Rightarrow ([\mathbf{L}_z, \mathbf{L}_-] = -\hbar\mathbf{L}_-) \Rightarrow \mathbf{L}_z \mathbf{L}_- \psi = (b_{max} - \hbar)\mathbf{L}_- \psi$$

$$\mathbf{L}_- \mathbf{L}_z \mathbf{L}_- \psi = (b_{max} - \hbar)\mathbf{L}_-^2 \psi \Rightarrow ([\mathbf{L}_z, \mathbf{L}_-] = -\hbar\mathbf{L}_-) \Rightarrow \mathbf{L}_z \mathbf{L}_-^2 \psi = (b_{max} - 2\hbar)\mathbf{L}_-^2 \psi$$

.....

$$\mathbf{L}_z \mathbf{L}_-^n \psi = (b_{max} - n\hbar)\mathbf{L}_-^n \psi$$

el resultado es nuevamente una ecuación en valores propios para L_z con las correspondientes funciones propias $L^n \psi$. En todo caso los valores propios correspondientes deben verificar

$$(b_{\max} - n\hbar)^2 \leq a$$

y por tanto tiene que haber un valor máximo de n_{\max} que no debe ser superado y que verifica

$$L_z \psi' = (b_{\max} - n_{\max} \hbar) \psi'; \psi' = L_-^{n_{\max}} \psi$$

Si aplicamos el operador escalera L_- a la relación anterior obtendríamos una función propia $L_- \psi'$ con un valor propio menor que el menor posible, lo cual no es posible y por tanto debe ser $L_- \psi' = 0$ en todo punto. Aplicando a este resultado el operador escalera L_+ tenemos

$$L_+ L_- \psi' = (L^2 - L_z^2 + \hbar L_z) \psi' = 0 \Rightarrow L^2 \psi' = (L_z^2 - \hbar L_z) \psi' = 0 \Rightarrow$$

$$L^2 \psi' = a \psi' = (b_{\max} - n_{\max} \hbar)(b_{\max} - (n_{\max} + 1)\hbar) \psi' \Rightarrow a = (b_{\max} - n_{\max} \hbar)(b_{\max} - (n_{\max} + 1)\hbar)$$

y recuperando el resultado que encontramos para el valor propio a de L^2 tenemos, debido a la degeneración en el operador L^2

$$b_{\max} (b_{\max} + \hbar) = (b_{\max} - n_{\max} \hbar)(b_{\max} - (n_{\max} + 1)\hbar) \Rightarrow b_{\max} = \frac{n_{\max} \hbar}{2}$$

dado que n_{\max} es un número positivo que puede ser arbitrario en principio, tenemos que los valores propios b de L_z pueden adoptar valores $0, \pm 1/2, \pm 1, \dots$ mientras que el valor propio a de L^2 verifica

$$L^2 \psi = l(l+1)\hbar^2 \psi; l = 0, 1/2, 1, \dots$$

los valores fraccionarios están relacionados con el *Spin* de partículas como el electrón (fermiones) y los valores enteros con el *momento angular orbital* y con el Spin de partículas como el fotón (bosones). Vemos por tanto que la forma de los valores propios de L^2 que hemos encontrado en el problema del electrón en el átomo de hidrógeno *no es una forma exclusiva de este problema, sino que es un resultado general para el momento angular de una partícula*. En concreto, un electrón de un átomo con varios electrones debe tener valores propios de L^2 y L_z según la forma

$$L^2 \psi = l(l+1)\hbar^2 \psi; l = 0, 1, 2, 3, \dots \quad L_z \psi = m_l \hbar \psi; m_l = 0, \pm 1, \dots \pm l$$

aun cuando las funciones propias ψ pueden diferir respecto al caso del átomo de Hidrógeno en el factor correspondiente a la coordenada r . Un ejemplo del nivel de generalidad del resultado anterior es el análisis de los espectros moleculares de rotación. Una molécula diatómica ($N_2, C/Na..$) puede estar girando respecto de su centro de masas y tendrá una energía cinética (*Hamiltoniano*) de rotación E_{r-CM} respecto al centro de masas de valor $E_{r-CM} = L^2/2I$ según la mecánica clásica; donde L es el momento angular respecto al centro de masas e I es el momento de inercia. Según nuestro resultado tenemos

$$E_{r-CM}(l) = l(l+1) \frac{\hbar^2}{2I} \Rightarrow \Delta E_{r-CM} = E_{r-CM}(l) - E_{r-CM}(l-1) = l \frac{\hbar^2}{I}; l = 0, 1, 2, 3, \dots$$

en la práctica se puede constatar en moléculas la existencia de líneas espectrales separadas según la ley anterior, sobre todo en el dominio del infrarrojo lejano y para valores de l relativamente bajos. Para valores mayores el propio giro provoca efectos

centrífugos que modifican el momento de inercia de la molécula. Algunos núcleos atómicos, los que no presentan simetría esférica, también tienen asociados niveles de energía de rotación según la fórmula anterior[4].

Note el lector que los valores de m semi-enteros suponen una excepción al carácter univaluado para las correspondientes componentes de la función de onda de forma $Y(\theta, \phi) = Y(\theta, \phi + 2m\pi)$; en concreto para el caso del Spin del electrón $m = \pm 1/2$.

Spin y momento angular total

Siguiendo la mecánica clásica, el momento angular total (J) de un sistema de partículas se puede descomponer en el momento angular del centro de masas (L) y el momento angular de las partículas respecto al centro de masas (S)

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad \equiv \quad J_x = L_x + S_x; \quad J_y = L_y + S_y; \quad J_z = L_z + S_z;$$

Si identificamos L como el momento angular orbital y S el momento angular de Spín, y mantenemos que J sigue siendo un momento angular en el contexto de la mecánica cuántica, entonces debemos analizar la expresión anterior en términos de operadores. El operador \mathbf{L} actúa sobre las coordenadas de una partícula, que podemos asociar con las coordenadas del centro de masas de la mecánica clásica. Siguiendo la analogía clásica, el operador \mathbf{S} actúa sobre coordenadas internas de la partícula e independientes de las coordenadas sobre las que actúa \mathbf{L} . Debido a esta independencia de coordenadas los operadores \mathbf{L}^2 , \mathbf{L}_x , \mathbf{L}_y , \mathbf{L}_z y \mathbf{S}^2 , \mathbf{S}_x , \mathbf{S}_y , \mathbf{S}_z conmutan dos a dos. Por otro lado, elevando al cuadrado la relación vectorial de momentos angulares tenemos :

$$\boxed{\mathbf{J}^2 = \mathbf{L}^2 + \mathbf{S}^2 + 2\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}}$$

Interpretemos esta expresión en términos de operadores para calcular los conmutadores $[\mathbf{J}^2, \mathbf{L}^2]$, $[\mathbf{J}^2, \mathbf{S}^2]$. Según las consideraciones precedentes sobre la dependencia funcional de los operadores \mathbf{L} y \mathbf{S} podemos poner

$$\begin{aligned} [\mathbf{L}^2, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}] &= [\mathbf{L}^2, \mathbf{L}_x \mathbf{S}_x] + [\mathbf{L}^2, \mathbf{L}_y \mathbf{S}_y] + [\mathbf{L}^2, \mathbf{L}_z \mathbf{S}_z] = 0 \\ [\mathbf{S}^2, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}] &= [\mathbf{S}^2, \mathbf{L}_x \mathbf{S}_x] + [\mathbf{S}^2, \mathbf{L}_y \mathbf{S}_y] + [\mathbf{S}^2, \mathbf{L}_z \mathbf{S}_z] = 0 \end{aligned}$$

ya que \mathbf{L}^2 y \mathbf{S}^2 conmutan con cualquier componente de S y con cualquier componente de L ; y por tanto tenemos

$$\begin{aligned} [\mathbf{J}^2, \mathbf{L}^2] &= [\mathbf{L}^2, \mathbf{L}^2] + [\mathbf{S}^2, \mathbf{L}^2] + 2[\mathbf{J} \cdot \mathbf{S}, \mathbf{L}^2] = 0 \\ [\mathbf{J}^2, \mathbf{S}^2] &= [\mathbf{L}^2, \mathbf{S}^2] + [\mathbf{S}^2, \mathbf{S}^2] + 2[\mathbf{J} \cdot \mathbf{S}, \mathbf{S}^2] = 0 \end{aligned}$$

y por tanto \mathbf{J}^2 , \mathbf{L}^2 y \mathbf{S}^2 conmutan por parejas; es decir, admiten un conjunto común de estados cuánticos que pueden ser determinados sin incertidumbre y simultáneamente.

De la misma forma podemos calcular el conmutador $[\mathbf{J}^2, \mathbf{J}_z]$

$$[\mathbf{J}^2, \mathbf{J}_z] = [\mathbf{L}^2, \mathbf{L}_z + \mathbf{S}_z] + [\mathbf{S}^2, \mathbf{L}_z + \mathbf{S}_z] + 2[\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}, \mathbf{L}_z + \mathbf{S}_z]$$

dado que \mathbf{L}^2 y \mathbf{S}^2 conmutan con cualquier componente de \mathbf{S} y con cualquier componente de \mathbf{L} , los dos primeros conmutadores del lado derecho de la expresión

anterior se anulan. Veamos el comportamiento del conmutador restante, para lo que utilizaremos las propiedades de conmutación de las componentes propias del momento angular orbital \mathbf{L} y el de Spin \mathbf{S}

$$\begin{aligned}
 [\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}, \mathbf{L}_z + \mathbf{S}_z] &= [\mathbf{S}_x \mathbf{L}_x, \mathbf{L}_z] + [\mathbf{S}_y \mathbf{L}_y, \mathbf{L}_z] + [\mathbf{S}_z \mathbf{L}_z, \mathbf{L}_z] + \\
 &\quad [\mathbf{L}_x \mathbf{S}_x, \mathbf{S}_z] + [\mathbf{L}_y \mathbf{S}_y, \mathbf{S}_z] + [\mathbf{L}_z \mathbf{S}_z, \mathbf{S}_z] \\
 [\mathbf{L}_y, \mathbf{L}_z] &= i\hbar \mathbf{L}_x \quad ; \quad [\mathbf{L}_z, \mathbf{L}_x] = i\hbar \mathbf{L}_y \quad ; \quad [\mathbf{S}_y, \mathbf{S}_z] = i\hbar \mathbf{S}_x \quad ; \quad [\mathbf{S}_z, \mathbf{S}_x] = i\hbar \mathbf{S}_y \quad \Rightarrow \\
 [\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}, \mathbf{L}_z + \mathbf{S}_z] &= \mathbf{S}_x [\mathbf{L}_x, \mathbf{L}_z] + \mathbf{S}_y [\mathbf{L}_y, \mathbf{L}_z] + \mathbf{L}_x [\mathbf{S}_x, \mathbf{S}_z] + \mathbf{L}_y [\mathbf{S}_y, \mathbf{S}_z] = \\
 &\quad -i\hbar \mathbf{S}_x \mathbf{L}_y + i\hbar \mathbf{S}_y \mathbf{L}_x - i\hbar \mathbf{L}_x \mathbf{S}_y + i\hbar \mathbf{L}_y \mathbf{S}_x = i\hbar \{[\mathbf{S}_y, \mathbf{L}_x] + [\mathbf{S}_x, \mathbf{L}_y]\} = 0
 \end{aligned}$$

donde el valor nulo final es consecuencia de que Las componentes de \mathbf{L} y \mathbf{S} son operadores sobre variables independientes diferentes. En resumen hemos visto que $[\mathbf{J}^2, \mathbf{J}_z] = 0$, tal como se espera para un momento angular en mecánica cuántica. En consecuencia el conjunto de operadores $\mathbf{J}^2, \mathbf{L}^2, \mathbf{S}^2, \mathbf{J}_z, \mathbf{L}_z, \mathbf{S}_z$ conmutan dos a dos y por tanto los estados cuánticos de cualquiera de estos operadores son también estados cuánticos del resto de operadores. Podemos poner las conclusiones de esta forma

$\mathbf{L}^2 \psi = l(l+1)\hbar^2 \psi; \quad l = 0, 1, 2, 3, \dots$	$\mathbf{L}_z \psi = m_l \hbar \psi; \quad m_l = 0, \pm 1, \dots, \pm l$
$\mathbf{S}^2 \psi = s(s+1)\hbar^2 \psi; \quad s = \left\{ \begin{matrix} 0, 1, 2, \dots \\ \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots \end{matrix} \right\} \dots$	$\mathbf{S}_z \psi = m_s \hbar \psi; \quad m_s = \left\{ \begin{matrix} 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm s \\ \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \dots, \pm s \end{matrix} \right\}$
$\mathbf{J}^2 \psi = j(j+1)\hbar^2 \psi; \quad j = \left\{ \begin{matrix} 0, 1, 2, \dots \\ \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots \end{matrix} \right\} \dots$	$\mathbf{J}_z \psi = m_j \hbar \psi; \quad m_j = \left\{ \begin{matrix} 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm j \\ \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \dots, \pm j \end{matrix} \right\}$

Donde los valores semi-enteros de s y j hacen referencia a partículas como el electrón (fermiones) y los valores enteros a partículas como el fotón (bosones). Los autovalores m_l y m_s , al ser componentes de momentos angulares, tienen la propiedad de *no-degeneración*. Esto significa que la relación entre ψ (estado cuántico) y valor propio m_l es biunívoca: dos estados cuánticos diferentes tienen valores propios m_l diferentes y dos valores propios m_l diferentes tienen estados cuánticos diferentes. Lo mismo vale para m_s ; y para m_j esto también debería ser cierto. Para ver esto suponemos inicialmente unos valores l y s fijos para los momentos angulares L, S . El valor máximo de m_j correspondiente será $m_{j-\max} = l+s$; pero $m_{j-\max} = j_0$ y por tanto $j_0 = l+s$. La acción del operador escalera \mathbf{J} sobre \mathbf{J}_z nos lleva a un nuevo estado cuántico que disminuye m_j en una unidad y por tanto será $m_j = l+s-1$. Pero según la relación $\mathbf{J}_z = \mathbf{L}_z + \mathbf{S}_z$ hay dos formas en que se puede conseguir este resultado:

- A-Que m_l disminuya en 1 y m_s se mantenga
- B-Que m_s disminuya en 1 y m_l se mantenga

evidentemente el estado cuántico resultante de A y el de B son distintos; pero no puede haber dos estados cuánticos distintos para un mismo valor de m_j si exigimos no-degeneración para el operador \mathbf{J}_z . Para solucionar este problema en el dominio cuántico debemos pensar que una sola de las opciones A, B supone disminuir m_j en una unidad pero manteniendo j_0 (ya que $2j_0+1$ valores son posibles para m_j) y que la otra opción supone disminuir m_j pero modificando también j_0 ; y es evidente que el

nuevo valor j'_0 será $j'_0 = l + s - 1 = j_0 - 1$ el nuevo valor máximo. De este modo podemos repetir el razonamiento y obtener una serie j_0, j'_0, j''_0, \dots de valores posibles para j (y por tanto para m_j) entre los límites $l - s \leq j \leq l + s$ (supuesto $s > 0$).

Dado que \mathbf{L} y \mathbf{S} son operadores independientes, para unos valores fijos l, s , el número total de posibilidades para el par (m_l, m_s) es el producto cartesiano, es decir $(2l+1)(2s+1)$ pares posibles. Según el resultado anterior $l - s \leq j \leq l + s$, tenemos que para un l dado hay $2l+1$ valores de m_l posibles y para un s dado hay, según la desigualdad anterior, $2s+1$ valores de m_s posibles, es decir $(2l+1)(2s+1)$ estados cuánticos distintos en total; de modo que hemos contado el mismo número de estados para los pares (m_l, m_s) y para los pares (m_l, m_j) ; como era esperable.

La generalidad de resultados obtenidos sobre los operadores de momento angular indican que estos operadores serán un componente relevante en muchos de los análisis de sistemas cuánticos. Por tanto resulta importante conocer las relaciones de conmutación de estos operadores con otros, lo cual se analiza en la sección *Operadores clase T* del apéndice matemático.

Finalmente tenemos que las magnitudes relacionadas con el momento angular van a estar siempre cuantificadas y conocemos los valores posibles en cualquier contexto físico. El objetivo de la mecánica cuántica en cada problema concreto es completar la cuantificación del momento angular con la correspondiente cuantificación de la energía resolviendo la ecuación de Schrödinger del problema concreto; lo que equivale a buscar los estados estacionarios.

6-El oscilador armónico unidimensional en mecánica cuántica.

Análogamente al caso del electrón en el átomo de hidrógeno podemos preguntarnos por la existencia de estados cuánticos con cancelación de radiación por carga acelerada cuando dicha carga está afectada por un movimiento oscilatorio armónico. La imagen clásica de un oscilador es una masa puntual conectada a un muelle y oscilando en una línea que podemos considerar el *eje x* de nuestro sistema de coordenadas. Para recalcar su importancia física baste decir que en el contexto de un sistema físico en equilibrio estable, el oscilador armónico representa la primera aproximación asociada a la perturbación del estado de una partícula del sistema. Podemos plantear el operador \mathbf{H} asociado a la energía en la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo de esta forma

$$\mathbf{H}\psi = E\psi; \quad \mathbf{H} = \frac{\mathbf{P}_x^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2; \quad \mathbf{P}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$$

donde podemos reconocer el operador de energía cinética y el operador de energía potencial elástica. El valor x es la distancia al punto en el que el extremo del muelle no está ni estirado ni comprimido. Veremos que es posible encontrar operadores de escalera para los valores propios del operador \mathbf{H} de forma análoga al caso del operador momento angular \mathbf{L} . Aprovechando la forma de suma de componentes cuadráticas podemos escribir el operador \mathbf{H} así

$$\begin{aligned} \mathbf{H} = \frac{\mathbf{P}_x^2}{2m} + \frac{k}{2}x^2 &= \left[\frac{1}{\sqrt{2m}}\mathbf{P}_x + i\sqrt{\frac{k}{2}}x \right] \left[\frac{1}{\sqrt{2m}}\mathbf{P}_x - i\sqrt{\frac{k}{2}}x \right] - i\frac{\omega}{2}[\mathbf{x}, \mathbf{P}_x] \Rightarrow \\ \mathbf{H} - \frac{1}{2}\hbar\omega &= \left[\frac{1}{\sqrt{2m}}\mathbf{P}_x + i\sqrt{\frac{k}{2}}x \right] \left[\frac{1}{\sqrt{2m}}\mathbf{P}_x - i\sqrt{\frac{k}{2}}x \right] \\ \mathbf{R}_\pm &= \frac{1}{\sqrt{2m}}\mathbf{P}_x \pm i\sqrt{\frac{k}{2}}x \Rightarrow [\mathbf{H}, \mathbf{R}_\pm] = \pm\hbar\omega\mathbf{R}_\pm; \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \end{aligned}$$

donde ω es la frecuencia propia de oscilación del muelle según la mecánica clásica. Hemos encontrado la expresión explícita de los operadores escalera, de modo que si $\psi(x)$ es un estado cuántico del oscilador con energía E , la acción de los operadores de escalera sobre $\psi(x)$ generan otro estado cuántico posible $\mathbf{R}_{\pm}\psi(x)$ del oscilador con energía $E \pm \hbar\omega$. Según la mecánica clásica la energía total del oscilador es un número siempre mayor o igual que cero; por tanto si utilizamos sobre $\psi(x)$ reiteradamente el operador \mathbf{R}_- , llegaremos necesariamente a un estado $\psi_0(x)$ de mínima energía posible. Si aplicamos nuevamente el operador de descenso al estado de mínima energía será $\mathbf{R}_-\psi_0(x)=0$, ya que no pueden existir estados cuánticos de energía menor. Si a este resultado le aplicamos el operador de ascenso \mathbf{R}_+ tenemos

$$\mathbf{R}_+\mathbf{R}_-\psi_0 = 0 \Rightarrow \left\{ \frac{\mathbf{P}^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2 + i\frac{\omega}{2}[\mathbf{x}, \mathbf{P}_x] \right\} \psi_0 = 0$$

$$[\mathbf{x}, \mathbf{P}_x] = i\hbar \Rightarrow \left\{ \frac{\mathbf{P}^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2 \right\} \psi_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega \psi_0$$

El resultado es la ecuación de Schrödinger para el estado cuántico de mínima energía del oscilador; y resulta que esta energía mínima no es nula sino un valor positivo

$$E_{\min}^{\text{oscilador-lineal}} = \frac{1}{2}\hbar\omega$$

La aplicación reiterada del operador \mathbf{R}_+ genera los correspondientes estados cuánticos que aumentan en energía según el número natural $n=0, 1, 2, 3, \dots$

$$\mathbf{H}(\mathbf{R}_+^n \psi_0) = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega \mathbf{R}_+^n \psi_0$$

Se puede encontrar la función correspondiente al estado cuántico de mínima energía fácilmente resolviendo la relación $\mathbf{R}_-\psi_0(x) = 0$ en forma de ecuación diferencial

$$\mathbf{R}_-\psi_0 = 0 \Rightarrow \left\{ -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} - i\sqrt{mk}x \right\} \psi_0 = 0 \Rightarrow \left\{ \frac{d}{dx} + \frac{\sqrt{mk}}{\hbar}x \right\} \psi_0 = 0 \Rightarrow$$

$$\psi_0 = A \exp\left(-\frac{\sqrt{mk}}{2\hbar}x^2 \right)$$

donde A es una constante que puede determinarse en base a la condición de normalización.

Note el lector que, desde el punto de vista clásico, estamos despreciando la masa del muelle o elemento flexible del oscilador. Lo cierto es que la mecánica cuántica hace total abstracción de este punto. En concreto, la teoría de la radiación del cuerpo negro considera a dicho cuerpo formado por osciladores cuánticos con los niveles de energía que hemos encontrado; y esto en cualquier rango de frecuencias, sin que se aprecie experimentalmente alguna desviación atribuible a la masa del muelle.

Por otra parte note el lector que hemos atribuido estados cuánticos estables a sistemas caracterizados por una fuerza interna atractiva que hace converger a la partícula hacia un centro de fuerzas, como es el caso del átomo de hidrógeno y el del muelle. Si el signo de estas fuerzas es opuesto y divergente respecto del centro de fuerzas los estados cuánticos tal como los hemos presentado dejan de tener sentido.

7-Fonones.

La energía de las ondas acústicas, lo mismo que la energía de todas las oscilaciones, sigue la fórmula calculada en la sección anterior

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

La energía de punto cero $\hbar\omega/2$ aparece en una serie de fenómenos físicos interesantes como es el caso de la borrosidad de las figuras de difracción de rayos X en cristales. Este tipo de difracción será analizada mas adelante. El exceso de energía $n\hbar\omega$ debemos imaginarlo en forma de un conjunto de n cuantos, cada uno portador de la energía $\hbar\omega$. Por analogía con los cuantos de la radiación electromagnética, los cuantos de las oscilaciones acústicas reciben el nombre de *fonones*. Las ondas sonoras normalizadas son las funciones de onda de los fonones. La energía y el impulso de los fonones están ligados con la frecuencia y el vector de onda de la onda sonora por las relaciones de DeBroglie

$$E = \hbar \omega \quad ; \quad \vec{p} = \hbar \vec{k}$$

Ahora nos centraremos en el caso de un sólido cristalino afectado por un complejo de ondas acústicas que lo atraviesan. En la sección *Oscilación de una red atómica-Fonones* del trabajo *Sobre la ecuación de ondas* se hizo una introducción a los fonones que el lector debe consultar. Además en el apéndice se incluye también un refinamiento del modelo presentado en el trabajo citado que muestra las ramas acústica y óptica de los fonones de un cristal. Recordando lo dicho en el citado trabajo : *Cada fonón representa una excitación elemental colectiva de todos los átomos de la red*, directamente relacionada con los *modos normales de oscilación de la red atómica*. El complejo de ondas acústicas, que pasan a través de un sólido cristalino, si el problema se enfoca cuánticamente, equivale a un gas perfecto de fonones que ocupa todo el cristal donde los fonones no intercambian energía entre si y los átomos del cristal se suponen en equilibrio mecánico, o mas precisamente con la energía de punto cero. La temperatura corresponde a vibraciones de la red atómica del cristal y pueden ser calculadas mediante el análisis de las propiedades térmicas del gas de fonones correspondiente. Esto resulta mucho mas sencillo que el planteamiento en el que una infinidad de átomos realiza complejas oscilaciones térmicas. Mientras las oscilaciones térmicas se mantengan en el margen elástico, el número de modos normales de oscilación se mantiene fijo, y por tanto un aumento de la temperatura produce un aumento en la densidad de fonones. Si se excede el límite elástico el gas deja de ser perfecto, lo que en el contexto de la dualidad onda/partícula significa que se deben considerar choques e intercambio de energía entre fonones.

Consideremos las principales peculiaridades de los fonones. Generalizando lo dicho en *Sobre la ecuación de Ondas*, la frecuencia de una onda acústica en un cristal es una función periódica de su vector de onda; lo cual es consistente con un número limitado de modos normales de oscilación del cristal. En otras palabras, la energía del fonón es función periódica de su impulso. Para recordar este hecho se suele decir que el fonón posee un *cuasi-impulso*. El dominio de valores distintos del impulso mecánico, no repetidos por periodicidad, recibe el nombre de *primera zona de Brillouin*. En el caso de una red atómica unidimensional vimos que está zona queda determinada por $|\vec{p}| \leq \hbar \pi / a$ donde a es la separación entre átomos contiguos; de modo que el periodo el

impulso mecánico corresponde a la anchura de esta zona, es decir $\hbar 2\pi/a$ este modo. Como se explicó en el trabajo citado, la periodicidad del impulso en función del número de onda se explican por que en los nodos (átomos) de la red cristalina las ondas correspondientes son físicamente indistinguibles. Pero cuando hablamos del impulso mecánico también hablamos de un principio de conservación básico de la física, y hay que aclarar que significa la periodicidad del impulso mecánico en relación a este principio fundamental. Empecemos por explicar lo que significa sumar al impulso del fotón la cantidad

$$\Delta p = n' \hbar \frac{2\pi}{a}$$

donde n' es un valor entero arbitrario.

Primeramente debemos ver como se describe el movimiento del cristal como un sólido rígido. Según hemos visto en la referencia citada y para el caso unidimensional, el movimiento elemental de un átomo cualquiera numerado por n viene descrito por la onda

$$u(n,t) = A \exp i(kan - \omega t)$$

el hecho de que esta onda solo esté definida para los puntos ocupados por los átomos permite plantear las condiciones en que todos los átomos se mueven en fase con la misma velocidad; es decir rígidamente

$$\begin{aligned} u(m,t) &= u(n,t) \quad \forall m,n \\ \Rightarrow A \exp i(kan - \omega t) &= A \exp i(kam - \omega t) \Rightarrow kan = kam + 2\pi l \end{aligned}$$

donde l es un número entero arbitrario. Es evidente que encontramos una solución independiente de m,n tomando

$$k = n' \frac{2\pi}{a} \Rightarrow \Delta p = \hbar k = n' \hbar \frac{2\pi}{a}$$

donde n' es un número entero arbitrario. De esta forma llegamos a la magnitud que buscamos y sobre todo a su significado físico : está relacionada con el movimiento rígido del cristal. Por tanto la periodicidad del impulso del fonón está relacionada con la división del movimiento del cristal el movimiento rígido del propio cristal o de su centro de masas y el movimiento de la onda acústica respecto al centro de masas del cristal. Al estudiar el movimiento de las ondas, y por tanto de los fonones, es natural que se excluya el movimiento del centro de masas del cristal; esto equivale a restringir el impulso mecánico del fonón a la primera zona de Brillouin.

Al mismo tiempo hemos obtenido otro resultado importante : el centro de masas del cristal no puede tener cualquier impulso mecánico, sino solamente los valores

$$p_{cm} = n \hbar \frac{2\pi}{a} \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Pasemos a la ley de conservación del impulso. Cuando se estudian los procesos de colisión de fonones en un cristal, por ejemplo un fonón contra un electrón o una impureza de la red atómica (es decir un átomo de otro tipo o localizado fuera del patrón geométrico de la red) hay que tener en cuenta que cada fonón es representa una excitación colectiva elemental de todos los átomos de la red. Esto significa que en realidad en las interacciones del fonón siempre hay que considerar tres objetos : el fonón, el electrón/impureza de la red, la red completa (su centro de masas

macroscópico). Es evidente que el impulso mecánico intercambiado por un fonón afectará poquísimos a la energía cinética de la red, que se puede estimar por $p^2/2m$ siendo p el impulso del fonón y m la masa de la red. Por otro lado un cambio del impulso del fonón en $nh2\pi/a$ tampoco cambia su energía por la periodicidad, y este impulso puede ser absorbido por el centro de masas de la red. De este modo el fonón siempre queda en la primera zona de Brillouin de una forma consistente con los principios de conservación básicos.

Debemos hacer ahora una importante consideración geométrica. El impulso de una partícula en mecánica cuántica está directamente relacionado con el operador gradiente $\bar{p} \equiv -i\hbar\nabla$ en cualquier sistema de coordenadas, ya que los operadores cuánticos deben ser independientes del sistema de coordenadas. Hay una distinción geométrica básica para los vectores que deben obtenerse mediante la operación gradiente en cualquier sistema de coordenadas. Como vimos en el trabajo sobre *Introducción a la Mecánica de Fluidos (sección Interpretación vectorial de las transformaciones de coordenadas: Bases covariante y contravariante)* los vectores que derivan de un gradiente en cualquier sistema de coordenadas no siguen las mismas reglas de transformación entre sistemas de coordenadas que el resto de los vectores. Para los vectores normales la matriz de transformación m_{ij} asociada a una rotación del sistema de coordenadas se calcula con los correspondientes productos escalares entre los vectores de la base inicial $\{b_j\}$ y la base rotada $m_{ij} = b_i \cdot b'_j$. Pero esto no es cierto para los vectores que derivan de un gradiente, ya que en este caso las componentes de la matriz deben calcularse a partir de la rotación de la base dual $\{d_j\}$ definida a partir de la $\{b_j\}$ de esta forma

$$\bar{d}_1 = \frac{\bar{b}_2 \times \bar{b}_3}{\bar{b}_1 \cdot (\bar{b}_2 \times \bar{b}_3)}; \quad \bar{d}_2 = \frac{\bar{b}_1 \times \bar{b}_3}{\bar{b}_1 \cdot (\bar{b}_2 \times \bar{b}_3)}; \quad \bar{d}_3 = \frac{\bar{b}_1 \times \bar{b}_2}{\bar{b}_1 \cdot (\bar{b}_2 \times \bar{b}_3)}$$

Si $\{b_j\}$ es una base ortonormal resulta que la base dual es la misma $\{b_j\} = \{d_j\}$ y no necesitamos hacer ninguna distinción entre los vectores generados por un gradiente y el resto de vectores. Pero en el caso de los cristales lo normal es utilizar sistemas de coordenadas con bases no ortonormales $\{b_j\}$ derivadas de las aristas de las celdas elementales del cristal. En este caso la distinción geométrica señalada es importante y los vectores de la fórmula $\bar{p} = \hbar\bar{k}$ deben escribirse en la base dual $\{d_j\}$ correspondiente, también llamada base recíproca o base de la red recíproca. En efecto, si los nodos de la red cristalina pueden localizarse por la relación vectorial $i\bar{b}_1 + j\bar{b}_2 + k\bar{b}_3$ con i, j, k valores enteros arbitrarios, entonces los números de onda asociados a la periodicidad del impulso mecánico pueden localizarse por la expresión $m\bar{d}_1 + n\bar{d}_2 + l\bar{d}_3$ con m, n, l valores enteros arbitrarios. Este es el significado de la red recíproca.

Los procesos que transcurren con la adición de un impulso mecánico de valor

$$\Delta\bar{p} = 2\pi\hbar(m\bar{d}_1 + n\bar{d}_2 + l\bar{d}_3)$$

se llaman *procesos de transferencia* y la magnitud Δp debe elegirse de modo que todos los fonones se encuentren en la primera zona de Brillouin después de la transferencia.

Hay que prestar atención a otro hecho importante. Al estudiar los fonones nos encontramos con partículas que *no tienen una masa determinada*. En las partículas

clásicas, la energía está relacionada con el impulso por una ley cuadrática : $p^2=2mE$ y la masa de la partícula es la mitad del factor que relaciona p^2 y E . Pero en el caso de un fonón en un cristal la ley que relaciona energía e impulso puede tener formas muy diversas según el material. Mas adelante veremos que pasa lo mismo para el caso de un electrón libre en un cristal. En todos estos casos el concepto clásico de masa es inútil. La dinámica de las partículas que se mueven en un cristal debe deducirse directamente de la ley de dispersión $E(p)$ de dichas partículas.

Para completar la descripción cuántica hay que definir el espín del fonón. Como sabemos, el espín de una partícula determina el número de sus estados intrínsecos posibles, es decir, estados independientes del impulso. El espín de un fotón es entero de valor 1, lo que determina tres estados posibles según los números $-1,0,+1$; sin embargo generalmente solo hay dos realizaciones físicas del espín asociadas a las dos polarizaciones posibles del campo electromagnético. En los sólidos, una onda acústica puede tener 3 polarizaciones : 2 polarizaciones transversales + 1 polarización longitudinal. Por tanto el espín del fonón es entero de valor 1 y el fonón pertenece igual que el fotón al grupo de los Bosones; al que se puede aplicar por tanto la estadística de Bose-Einstein.

8-Dispersión y Física Cuántica.

En un *proceso de dispersión de partículas* una corriente de partículas moviéndose en una misma dirección *interactúan* con un blanco que permanece prácticamente fijo y toman distintas direcciones tras el choque. El experimento de Rutherford que desveló la estructura del átomo es un proceso de este tipo con una corriente de partículas α impactando contra átomos de oro. El lector puede ver un análisis en el trabajo sobre *Introducción al Modelo Copernicano y la Gravedad de Newton*.

También conocemos en la física clásica *procesos de dispersión de ondas* y de hecho el *principio de Huygens* describe un proceso de dispersión de ondas, donde un punto del medio afectado por movimiento ondulatorio difunde la onda mediante una onda esférica emitida en todas direcciones y con la *misma frecuencia* que la onda excitadora. Por esta constancia de la frecuencia llamaremos a este proceso *dispersión coherente*. En un medio óptico, la dependencia del índice de refracción con la frecuencia de la luz produce la *dispersión cromática* cuando un haz de luz solar, compuesto de varias frecuencias, atraviesa el medio óptico. Esta es la famosa imagen del prisma de cristal que descompone un rayo de luz solar en sus colores componentes. Una onda electromagnética *interactuando con un átomo* produce un desplazamiento eléctrico agitando sus electrones como un dipolo oscilante que emitirá radiación secundaria en todas direcciones y a la misma frecuencia que la onda excitadora, según lo previsto en electromagnetismo para la radiación de un dipolo oscilante. De este modo los átomos son centros difusores de ondas electromagnéticas : captan energía de la onda excitadora y re-emiten la misma energía difundiéndola en todas direcciones. El lector puede ver un análisis en el trabajo sobre *Introducción al Electromagnetismo*, en la sección *Variación de la constante dieléctrica de un medio material con la frecuencia del campo electromagnético*. El lector verá también en esta referencia que el análisis teórico clásico presenta algunos problemas relativos al límite

de la velocidad de la luz que resultan ser solventados en el laboratorio por un efecto cuántico : el efecto fotoeléctrico por electrones que absorben fotones.

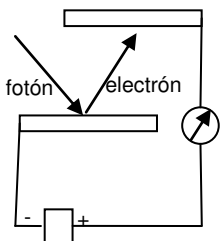
Aún siendo satisfactorio en la predicción del índice de refracción, el modelo clásico de la interacción entre radiación y átomos se muestra *incompleto* por la constatación experimental de procesos bruscos de absorción/emisión de energía electromagnética por parte de los electrones atómicos, procesos típicamente cuánticos. La idea teórica de electrón como *carga atómica elemental* se remonta a principios del siglo XIX. A finales de este siglo Lorentz incorpora el concepto a la teoría electromagnética clásica y poco después los experimentos de *Thomson* y *Millikan* determinan la carga y masa de una partícula consistente con el electrón. La entrada al “país de las maravillas” de la física cuántica se produce cuando se experimenta la *interacción directa entre radiación y electrones*. Como se dijo en el trabajo sobre *Introducción al Electromagnetismo*, los materiales conductores como metales, grafito, etc...cuentan en su composición física con una especie de gas de electrones con capacidad de moverse libremente dentro de los límites físicos del material. La interacción clásica entre campos electromagnéticos y electrones se describe en la sección “*Óptica básica y electromagnetismo : Penetración de una onda electromagnética en un metal en incidencia normal. Efecto pelicular*” del citado trabajo. En resumen, las ondas de baja frecuencia penetran en el interior de conductor desde el exterior, con la correspondiente amortiguación por efecto Joule. Pero a medida que su frecuencia aumenta la amortiguación Joule aumenta hasta que su penetración se reduce a una fina película del tamaño de 1 micra de metal cerca de la superficie (efecto pelicular) para frecuencias de microondas. Por encima de estas frecuencias tenemos los infrarrojos, luz visible, ultravioleta y rayos X. Son estas bandas de frecuencia las que presentan fenomenología cuántica ya que en este rango el campo electromagnético no interacciona con los electrones libres del metal como si fuesen parte de una corriente de conducción, sino como partículas individuales.

Efecto Fotoeléctrico

Supone la expulsión de electrones de un conductor debido a la acción de energía electromagnética. La expulsión de electrones se hace evidente al ser atraídos del vacío por un ánodo de modo que se cierra un circuito, apareciendo la consiguiente corriente eléctrica medible por un galvanómetro. En concreto la mayoría de las

experiencias utilizan *luz visible o ultravioleta*. La explicación clásica es sencilla : apunte al conductor con una onda electromagnética de la *suficiente* amplitud (energía) y los electrones oscilarán tan fuerte que saldrán despedidos. Pero esta explicación no es consistente con los hechos en un aspecto fundamental : *dentro del espectro visible y ultravioleta, la frecuencia de la onda y el tipo de material conductor utilizados son totalmente determinantes del fenómeno*. Utilice usted radiación de la frecuencia incorrecta y con la amplitud que quiera : no conseguirá extraer electrones. Pero si utiliza radiación con frecuencia por encima del valor

umbral de frecuencia distintivo del material utilizado, entonces usted consigue seguro extraer electrones del conductor. La corriente de electrones extraídos será mayor o menor según la amplitud de la onda, pero *nunca será nula*. Como sabe el lector estos hechos son consistentes con una interacción de tipo cuántico radiación-electrón, donde el electrón absorbe de la onda un paquete de energía $E=h\nu$ que le proporciona



energía suficiente como para vencer el *potencial de extracción*, es decir, vencer las fuerzas químicas que le ligan al material concreto. En el efecto fotoeléctrico desaparecen fotones y el impulso mecánico que pierde la radiación no puede ser compensado completamente por electrón, para ver esto basta fijarse en el diagrama adjunto que representa los impulsos mecánicos del fotón incidente y del electrón emitido. El impulso restante Δp debe ser absorbido por un sistema de masa M muy grande respecto a la del electrón de modo que la energía cinética correspondiente $(\Delta p)^2/2M$ sea despreciable en la fórmula de la conservación de la energía, fundamental en el efecto fotoeléctrico. En efecto, dado que el electrón no está ligado a un átomo concreto sino a toda la red atómica del material, es posible que el impulso mecánico sea absorbido por dicha red atómica; con una masa muy superior a la del electrón.

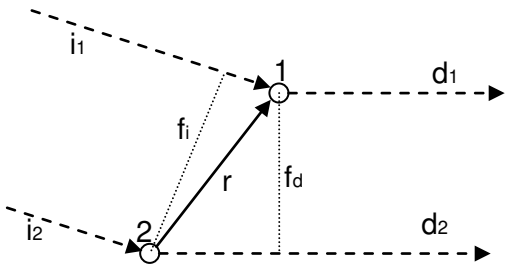
Efecto Compton

Supone la difusión de *rayos X* por electrones de conducción. La explicación clásica de este proceso sería: la onda electromagnética hace oscilar los electrones, que emiten radiación secundaria a la misma frecuencia por ser cargas aceleradas. Pero hay un detalle fundamental en los experimentos que la teoría clásica no explica: la onda difundida no mantiene la misma longitud de onda y frecuencia que la onda incidente. El lector puede ver un análisis teórico en el trabajo *Introducción a la Relatividad* en la sección del apéndice sobre choque elástico de dos partículas. Esto es el efecto Compton: un *choque elástico entre fotones y electrones libres* consistente con la conservación de la energía E y del impulso mecánico P que para el fotón toma la forma $E=h\nu$, $P=hk$. Sin embargo debemos hacer la siguiente acotación: La energía de los fotones de rayos X (≈ 17 Kilo Electron-Volt) es muy superior al potencial de extracción de los materiales utilizados (grafito en el experimento original de Compton), del orden de 1 Electron-Volt. Por tanto el electrón impactado acaba siempre como electrón libre con alta energía cinética fuera del material y la interacción se puede aproximar como un choque entre dos partículas libres con sus correspondientes energías e impulsos de partícula libre; ya que la energía del potencial de extracción es siempre despreciable respecto a la energía inicial del fotón y las energías finales de electrón y fotón difundido. Si se cambia el material utilizado, siempre que contenga electrones de conducción, se produce el mismo efecto Compton, es decir, la dispersión de rayos X producida no cambia con el material empleado; y esto es lo que debemos esperar si el efecto afecta fundamentalmente a electrones individuales de los materiales utilizados en condiciones de altas energías de modo que las energías de ligadura química (potencial de extracción) sean despreciables.

Difracción de Rayos X.

El efecto Compton aplica al caso electrones libres débilmente ligados respecto a la energía de los rayos X, pero si los electrones del material están más fuertemente ligados a los átomos el efecto de los rayos X es muy diferente. Después del descubrimiento de los rayos X por *Röntgen* en 1895, *VonLaue* se propuso demostrar su carácter de onda electromagnética. Para ello se fijó en un material cristalino óptico llamado *blenda* de un índice de refracción superior a 2, muy elevado; de modo que los rayos X, muy energéticos, tuviesen cierta dificultad en provocar desplazamientos eléctricos internos. A nivel atómico el cristal de *blenda* está formado por átomos de

Azufre y Zinc enlazados iónicamente, similar al Cloruro de Sodio, y formando una red cristalina con celdas cúbicas. Según la teoría clásica y supuesto que la longitud de la onda incidente es mucho mayor que el tamaño de los átomos, estos átomos del cristal afectados por la onda incidente se transforman en dipolos oscilantes a la misma frecuencia de la onda incidente y difunden en todas direcciones la energía que captan de la onda incidente. La condición señalada aconseja utilizar rayos X de la menor longitud de onda posible, pero hay una consideración importante sobre esto. Si la distancia entre átomos difusores es del orden de la longitud de onda, estamos en un caso similar al de la difracción por un conjunto de “rendijas-átomos”; es decir, podemos esperar que aparezca un fenómeno de difracción con un máximo destacado de radiación difundida en alguna dirección privilegiada **si** en las condiciones adecuadas se consigue que un conjunto grande de átomos emita su radiación en concordancia de fase. Veamos cuales son estas condiciones.



La figura adjunta muestra dos centros de difusión en reposo para el observador, dos átomos separados por el radio vector r . A estos átomos llegan dos rayos i_1, i_2 de una onda plana incidente moviéndose en la dirección del vector unitario i . La difusión en los átomos genera rayos en todas las direcciones, no necesariamente en el plano del dibujo; pero seleccionados dos rayos paralelos difundidos d_1, d_2 que se mueven según el vector director d . Las líneas punteadas son los correspondientes frentes de onda para la onda incidente f_i y la difundida f_d , es decir, son planos con un mismo valor de fase ondulatoria. Para que los dos rayos difundidos sean parte de una misma onda difundida, los cambios de fase, referidos al frente de onda incidente, experimentados por los rayos incidentes y difundidos deben ser tales que se diferencien en un número entero de longitudes de onda

Las líneas punteadas son los correspondientes frentes de onda para la onda incidente f_i y la difundida f_d , es decir, son planos con un mismo valor de fase ondulatoria. Para que los dos rayos difundidos sean parte de una misma onda difundida, los cambios de fase, referidos al frente de onda incidente, experimentados por los rayos incidentes y difundidos deben ser tales que se diferencien en un número entero de longitudes de onda

$$\left. \begin{aligned} \vec{r} \cdot \vec{d} - \vec{r} \cdot \vec{i} &= n\lambda \\ \vec{u} &= \vec{d} - \vec{i} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \vec{r} \cdot \vec{u} = n\lambda ; n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

En este resultado podemos considerar n, λ, u valores constantes y r variable, aún siendo un vector con origen en el átomo 2. De este modo los valores posibles de r están en un plano cuyo vector director es u . Si variamos n obtendremos planos paralelos separados entre si cierta cantidad. Tomando $n=0$ vemos que $r=0$, es decir el átomo 2, esta también en el mismo conjunto de planos. Estos planos intersectan con la red atómica en un número dado de átomos. El conjunto de todos los planos paralelos descritos no tiene por que incluir todos los átomos de la red. Según la orientación de los planos unos serán mas densos en átomos y otros menos, esto depende de la forma de cristalización del material. Pero uno de estos mazos de planos paralelos, como si fuese un mazo de cartas, verifica la relación anterior de concordancia de fase y por tanto la onda difundida por los átomos correspondientes al mazo refuerza su amplitud en la dirección d . El fenómeno descrito *puede presentarse físicamente como una reflexión*, y de hecho el experimento clásico de Bragg que detecto el fenómeno por primera vez es una reflexión de rayos X sobre la superficie plana de un cristal de blenda. El rayo incidente i , la normal u al plano de reflexión y el rayo difundido están todos en el mismo plano, y el ángulo de incidencia (θ) es igual al ángulo de difusión (θ), pues u, d, i forman un triángulo vectorial $u = d - i$:

$$\begin{aligned} \vec{u} \cdot \vec{d} &= \vec{u} \cdot (-\vec{i}) \Rightarrow \text{ángulo incidencia} = \text{ángulo reflexión} = \theta \\ \vec{u}^2 &= \vec{i}^2 + \vec{d}^2 - 2\vec{i} \cdot \vec{d} = 2(1 - \cos(2\theta)) = 4\text{sen}^2(\theta) \Rightarrow u = 2\text{sen}(\theta) \end{aligned}$$

dato que 2θ es el ángulo entre los vectores unitarios de incidencia y difusión en la reflexión. Es evidente que el vector D definido como $\vec{D} = (n\lambda/u^2)\vec{u}$ verifica la ecuación de conjunto de planos; y el módulo D representa la mínima distancia entre dos planos del mazo, de modo que tenemos la *fórmula de Bragg*

$$D = \frac{n\lambda}{u} \Rightarrow 2D \text{sen}(\theta) = n\lambda$$

que es la condición de máximo de interferencia para las ondas difundidas por los átomos de la red. Es evidente que este proceso no equivale a una reflexión de la óptica clásica ya que depende de parámetros internos como la longitud de onda y la distancia entre planos atómicos. Si consideramos los rayos X como una corriente de fotones, la fórmula de Bragg equivale a un rebote del fotón con el respectivo mazo de planos de la red. Es decir, *en el fenómeno de difracción de rayos X la red cristalina está rechazando los fotones incidentes*. La energía de cada fotón no se modifica ya que mantiene la frecuencia en el choque, pero la variación de impulso mecánico Δp de cada fotón en el choque es compensada por la red cristalina completa para cumplir con la conservación del impulso mecánico. La energía ganada por la red es $(\Delta p)^2/2M$ siendo M la masa de la red cristalina macroscópica, por tanto un valor despreciable y consistente con la conservación de la energía del fotón.

Difracción de electrones.

Desde Röntgen se conocía que los rayos catódicos (electrones) acelerados por alto voltaje (miles de voltios) al impactar en un blanco metálico sufren un frenado brusco (*Bremsstrahlung*) con emisión de rayos X. En 1925 Davisson y Germer estudiaban la reflexión de rayos catódicos acelerados por bajo voltaje en metales, de modo que no producían rayos X. En las experiencias iniciales los rayos catódicos, con una dirección bien determinada, impactaban en una superficie metálica en reposo y salían reflejados en varias direcciones. Esto es consistente con la idea de un flujo de partículas que chocan contra átomos esféricos y salen rebotados en todas direcciones. Uno de los metales utilizados era un *policristal* de níquel. Un accidente en el laboratorio provocó la oxidación de este material y para eliminar este óxido los investigadores calentaron el material dañado a cierta temperatura dentro de una corriente de hidrógeno. Además de eliminar el óxido, el calor permitió una recristalización del material de modo que formó un monocristal, es decir, una única red cristalina en todo el material y no una mezcla de cristales de tamaño nanométrico (policristal). Al realizar las experiencias de reflexión de rayos catódicos con este material la sorpresa fue mayúscula, ya que lo que vieron era consistente con un proceso de difracción análogo al de los rayos X en el cristal (monocristal) de blenda. Dada una dirección de incidencia de los rayos catódicos sobre la superficie del metal, había unos ángulos de observación que presentaban máximos de intensidad de rayos catódicos y en otros ángulos mínimos de intensidad. Evidentemente este comportamiento no tiene nada que ver con la dispersión aleatoria de electrones que habían visto previamente. Conocido el parámetros D para el monocristal de níquel por otros medios y midiendo el ángulo θ del máximo principal ($n=1$) la fórmula de Bragg permite calcular la longitud de onda de los rayos catódicos $\lambda_B = 2D \text{sen}(\theta)$. Pero la hipótesis de DeBroglie y la conservación de la energía permiten también calcular esta longitud de onda de modo independiente λ_D

$$\left. \begin{aligned} \lambda_D &= \frac{h}{p} \\ \Delta E = e\Delta V &= \frac{p^2}{2m} - \frac{p_0^2}{2m} \end{aligned} \right\} \dots p_0 \ll p \Rightarrow \lambda_D \approx \frac{h}{\sqrt{2me\Delta V}}$$

y finalmente la comparación de resultados es $\lambda_D = \lambda_B$, dentro del margen de error de las medidas tomadas. Por tanto la difracción de electrones es una validación de la hipótesis de DeBroglie. Además el fenómeno muestra que las ondas electrónicas de DeBroglie con energías suficientemente bajas para no provocar ionización resultan ser dispersadas por los átomos de un modo similar a la radiación electromagnética.

Consecuencias de la difracción de electrones para la teoría clásica de los electrones libres en conductores.

En el apéndice se analizan los estados cuánticos de los electrones libres en un metal o semiconductor. Como consecuencia de este análisis los electrones en un metal tienen un vector de onda asociado $k=2\pi/\lambda$, y por tanto pueden estar afectados por fenómenos de difracción, pero la relación con el impulso mecánico p ya *no* es $p=hk$ como en el caso de una onda de DeBroglie. Si escribimos la ley de Bragg, para $n=1$ así $2D \sin(\theta) = \lambda$ es evidente que existe un margen $\lambda > 2D$ en que no se cumple la condición, pero para $\lambda \approx 2D$ tenemos un mazo de planos cristalinos que produce una fuerte reflexión sobre todos los electrones afectados. No hay ninguna repulsión eléctrica detrás de este fenómeno, mas bien debemos pensar que ciertos movimientos electrónicos relativos a la red “*no caben*” en el espacio de fase/ondulatorio asociado a dicha red. Es evidente que el metal no expulsa sus electrones de conducción de forma natural y por tanto debemos aceptar que hay determinados valores del vector de onda que están *prohibidos* para los electrones de conducción en un metal. Este margen de ondas permitidas $[-k_B, +k_B]$ se conoce como *primera zona de Brillouin*. De forma mas precisa, el electrón de conducción debe representarse como un paquete de ondas, y de hecho la teoría cuántica representa los estados estacionarios (funciones de onda propias) de *electrón libre* en un cristal periódico mediante una *función de Bloch*, que equivale a una onda libre de DeBroglie factorizada (modulada en amplitud) por una función $u(x,y,z)$ con la misma periodicidad que la red cristalina. La importancia física del factor correspondiente a la onda de DeBroglie es que mantiene la relación de la función de Bloch con el campo de fase ondulatoria. Como hemos visto, según la teoría de DeBroglie la siguiente ecuación es válida para el impulso mecánico de un electrón libre

$$\vec{p} = m\vec{v} = m \left(\frac{\partial \omega}{\partial k_x} \quad \frac{\partial \omega}{\partial k_y} \quad \frac{\partial \omega}{\partial k_z} \right) = m \nabla_{\vec{k}} \omega$$

pero esta ecuación ya no se puede mantener cuando el impulso p está cerca de los límites de la primera zona de Brillouin, por que los valores de k mas altos del paquete se verán ya afectados por la reflexión de Bragg distorsionando el paquete. Si sobre el electrón actúa una fuerza externa constante el comportamiento cuántico del electrón resulta ser de lo mas extraño. A medida que el impulso se acerca al límite de Brillouin la velocidad de grupo del electrón $\nabla_{\vec{k}} \omega$ tiende a anularse, pero el vector de onda k sigue aumentando hasta el valor límite $+k_B$. En este momento la red interacciona con el electrón cambiando su vector de onda bruscamente al extremo opuesto de la primera zona de Brillouin $-k_B$ y por tanto el electrón empieza a moverse en dirección opuesta a la que sería de esperar por efecto del campo externo. Este proceso se conoce como *transferencia* y corresponde a una reflexión de Bragg frontal ($2\theta = \pi \rightarrow \theta = \pi/2$). Esta reflexión frontal se realiza a medida que cada componente k del paquete va

alcanzando la condición de Bragg, de modo que llega un momento en que hay tantas componentes del paquete moviéndose en una dirección como en la contraria, lo que explica que la velocidad de grupo se anule. Note el lector que la transferencia no supone una variación de la energía del electrón. Justo después de la transferencia la fuerza externa no aumenta el modulo del impulso del electrón con el tiempo sino que lo disminuye hasta anularlo; y a partir de aquí se repite el proceso. Por tanto el efecto de un campo externo constante sobre un electrón de conducción es un movimiento oscilatorio.

Desde el punto de vista energético, los límites de la primera zona de Brillouin corresponden a la existencia de *bandas energéticas prohibidas* para los electrones. Según la *teoría de bandas* existen en los cristales conductores o semi-conductores bandas o márgenes de energía permitidos para los electrones libres de conducción, de hecho la primera zona de Brillouin es una banda de energía permitida; y bandas de energía prohibidas que no admiten ningún estado cuántico para el electrón. Si dos bandas de energía permitidas están separadas por una banda de energía prohibida, la transición del electrón entre las distintas bandas permitidas es posible, pero requiere la absorción/emisión de un cuanto de energía, correspondiente a un fotón o a un fonón.

Los electrones de la banda de conducción son los que la física clásica considera como “*electrones libres*”, y pese a los resultados anteriores la física cuántica debería dar alguna justificación del movimiento aparentemente libre del electrón cuando no está cerca de los límites de la primera zona de Brillouin. Para ello la física cuántica modifica las ecuaciones del electrón libre de DeBroglie de este modo

$$\bar{p}^* = m^* \bar{v} = m^* \left(\frac{\partial \omega}{\partial k_x} \quad \frac{\partial \omega}{\partial k_y} \quad \frac{\partial \omega}{\partial k_z} \right) = m^* \nabla_{\bar{k}} \omega$$

donde el parámetro $m^* = m^*(E)$ es la *masa efectiva del electrón* en la banda, depende de la energía del electrón y se calcula a partir de medidas experimentales del campo de fase $\omega(k)$ para cada banda. Como en el caso del fonón, el impulso mecánico del electrón libre es periódico en k , pero a diferencia del fonón el campo de fase $\omega(k)$ y la energía del electrón libre no son periódicos en k . Este parámetro, convenientemente promediado, resume el efecto de las fuerzas internas del cristal sobre el electrón y produce ecuaciones dinámicas similares a las de una partícula libre. Si F_{ext} representa una fuerza externa actuando sobre el electrón y $d\bar{v}/dt$ su aceleración, obtenemos m^* identificado la 2ª Ley de Newton de este modo

$$\left. \begin{aligned} \bar{F}_{ext} = \frac{d\bar{p}^*}{dt} = \hbar \frac{d\bar{k}}{dt}; E = \hbar \omega \\ \bar{v}(\bar{k}) = \nabla_{\bar{k}} \omega \Rightarrow \frac{d\bar{v}}{dt} = (\nabla_{\bar{k}} \otimes \nabla_{\bar{k}} \omega) \frac{d\bar{k}}{dt} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{aligned} \bar{F}_{ext} = \hbar^2 (\nabla_{\bar{k}} \otimes \nabla_{\bar{k}} E)^{-1} \frac{d\bar{v}}{dt} \\ \Rightarrow m^* = \hbar^2 (\nabla_{\bar{k}} \otimes \nabla_{\bar{k}} E)^{-1} \end{aligned} \right\}; \nabla_{\bar{k}} \otimes \nabla_{\bar{k}} E = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z^2} \end{bmatrix}$$

Note el lector que hemos hecho $p^* = \hbar k$ cuando hemos advertido previamente de que esta relación no es aplicable en general a un electrón libre en un metal. Sin embargo es posible demostrar en base a la *teoría de pequeñas perturbaciones* que esta relación es válida como *aproximación semiclásica* a la dinámica del electrón libre. En este resultado vemos que la masa efectiva m^* resulta ser en general una matriz 3x3. En el modelo mas simple la energía es función del módulo del vector de onda : $E(k)$, la

matriz anterior es diagonal y las tres componentes no nulas son iguales d^2E/dk^2 de modo que la masa efectiva es un escalar en el caso mas simple: $m^* = \hbar^2(d^2E/dk^2)^{-1}$. Cerca de los límites de la primera zona de Brillouin debe ser $d^2E/dk^2 < 0$, ya que una masa efectiva negativa obliga a una inversión de la aceleración, lo que es consistente con el proceso de transferencia. Además se verifica también $dE/dk \approx 0$ y por tanto los límites de la primera zona de Brillouin corresponden a máximos de la función $E(k)$.

9-Sobre el efecto Zeeman y el Hamiltoniano en mecánica cuántica.

El espectro óptico de un sistema atómico inmerso en un campo magnético es diferente al espectro normal del mismo sistema sin campo magnético : cada línea del espectro normal se desdobra en una multiplicidad de líneas (*multiplete*) cuando actúa el campo magnético. Necesitamos por tanto una descripción de la interacción de un electrón atómico con un campo magnético externo según la mecánica cuántica, pero dado que esto puede ser muy complejo una forma de proceder es simplificar el problema para el caso de la interacción de un electrón libre con un campo magnético y contrastar luego experimentalmente los resultados obtenidos. La descripción clásica de la interacción de una carga y un campo electromagnético externo por medio del Hamiltoniano en este sistema simplificado es, utilizando el gauge de Lorenz[8]

$$H = \frac{1}{2m}(\bar{P} + q\bar{A})^2 + q\varphi$$

donde P es el *momento canónico* de la partícula, q su carga, A el potencial vector magnético y φ el potencial escalar eléctrico. Aplicando las ecuaciones de Hamilton a H obtenemos la fuerza de Lorentz actuando sobre la carga q , considerando las siguientes relaciones que se pueden deducir de las ecuaciones de Maxwell, donde E es el campo eléctrico y B el magnético

$$\bar{B} = \nabla \times \bar{A}, \quad \bar{E} = -\nabla\varphi - \frac{\partial \bar{A}}{\partial t}, \quad \nabla \cdot \bar{A} + \frac{\partial \varphi}{\partial t} = 0$$

Pero las interpretaciones clásica y cuántica del Hamiltoniano difieren en cuestiones de principio. Clásicamente el Hamiltoniano está relacionado con el cálculo del mínimo de una función integral y no hay problemas de principio en suponer que todas las magnitudes físicas pueden tomar valores en el rango continuo de los números reales. Cuánticamente existen magnitudes físicas, particularmente las asociadas al momento angular, que no pueden tomar valores arbitrarios en el continuo de los números reales; de modo que el cálculo clásico no es aplicable. Sin embargo la mecánica cuántica sigue otro camino a partir del Hamiltoniano : interpretar la ecuación en términos de *operadores cuánticos* $\mathbf{P}, \mathbf{X}, \mathbf{A}, \Phi$ que definimos de la siguiente forma

$$\mathbf{P}\psi(x, y, z, t) = i\hbar\nabla\psi(x, y, z, t) ; \mathbf{X}\psi(x, y, z, t) = \bar{r}\psi(x, y, z, t)$$

$$\mathbf{A}\psi(x, y, z, t) = \bar{A}(x, y, z, t)\psi(x, y, z, t) ; \Phi\psi(x, y, z, t) = \varphi(x, y, z, t)\psi(x, y, z, t)$$

\mathbf{X} es el operador posición. El operador de Hamilton correspondiente será

$$\mathbf{H} = \frac{1}{2m}(\mathbf{P} + q\mathbf{A})^2 + q\Phi = \frac{\mathbf{P}^2}{2m} + \frac{q}{2m}(\mathbf{P} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{P}) + \frac{q^2 \mathbf{A}^2}{2m} + q\Phi$$

mantenemos los dos productos escalares por que la acción de los operadores no es, en principio, conmutativa. Si calculamos la acción de esta componente sobre una función de onda arbitraria ψ tenemos, aplicando el álgebra de campos vista en [1]

$$(\mathbf{P} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{P})\psi = i\hbar\nabla \cdot (\bar{A}\psi) + i\hbar\bar{A} \cdot \nabla\psi = i\hbar(\psi\nabla \cdot \bar{A} + \bar{A} \cdot \nabla\psi + \bar{A} \cdot \nabla\psi)$$

considerando el gauge de Lorenz para un campo electromagnético estático tenemos

$$\nabla \cdot \bar{\mathbf{A}} + \frac{\partial \varphi}{\partial t} = 0 ; \frac{\partial \varphi}{\partial t} = 0 \Rightarrow \nabla \cdot \bar{\mathbf{A}} = 0$$

y por tanto el operador de Hamilton queda

$$\mathbf{H} = \frac{\mathbf{P}^2}{2m} + \frac{q\mathbf{A} \cdot \mathbf{P}}{m} + \frac{q^2 \mathbf{A}^2}{2m} + q\Phi$$

Si además tenemos que el campo eléctrico es nulo y el campo magnético es constante podemos hacer $\Phi=0$ y

$$\bar{\mathbf{B}} = \nabla \times \bar{\mathbf{A}} ; \bar{\mathbf{B}} = cte \Rightarrow \bar{\mathbf{A}} = -\frac{1}{2} \bar{r} \times \bar{\mathbf{B}}$$

Esta última relación la ponemos en términos de operadores y lo sustituimos en el operador $\mathbf{A} \cdot \mathbf{P}$

$$\mathbf{A} = -\frac{1}{2} \mathbf{X} \times \mathbf{B} \Rightarrow \mathbf{A} \cdot \mathbf{P} = -\frac{1}{2} (\mathbf{X} \times \mathbf{B}) \cdot \mathbf{P} = \frac{1}{2} (\mathbf{X} \times \mathbf{P}) \cdot \mathbf{B} = \frac{1}{2} \mathbf{L} \cdot \mathbf{B}$$

donde aparece el operador momento angular \mathbf{L} . Dado que \mathbf{B} es constante elegimos el eje z de nuestro sistema de coordenadas cartesianas según la dirección de \mathbf{B} y calculamos ahora el operador \mathbf{A}^2

$$\mathbf{A}^2 = \frac{1}{4} (\mathbf{X} \times \mathbf{B}) \cdot (\mathbf{X} \times \mathbf{B}) = \frac{1}{4} [(\mathbf{X} \times \mathbf{B}) \times \mathbf{X}] \cdot \mathbf{B} = \frac{1}{4} [\mathbf{B}^2 \mathbf{X}^2 - (\mathbf{B} \cdot \mathbf{X})^2] = \frac{\mathbf{B}^2}{4} (\mathbf{x}^2 + \mathbf{y}^2)$$

y finalmente, dado que los operadores \mathbf{L} y \mathbf{B} conmutan, tenemos el siguiente Hamiltoniano efectivo

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{q}{2m} B L_z + \frac{q^2 B^2}{8m} (\mathbf{x}^2 + \mathbf{y}^2)$$

La cuestión que ahora se plantea no es hallar el mínimo de esta función, sino encontrar *los valores permitidos para el Hamiltoniano* según la mecánica cuántica. La función H anterior puede ampliarse fácilmente para incluir el *Spin* de la partícula

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{q}{2m} B (\mathbf{L}_z + \mathbf{S}_z) + \frac{q^2 B^2}{8m} (\mathbf{x}^2 + \mathbf{y}^2) + f(r) \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$$

donde el último término corresponde a la *interacción spin-orbita* y no corresponde al *efecto Zeeman normal* ya que no está afectado por el campo magnético externo; aunque si depende del *campo magnético interno* asocia al movimiento del electrón alrededor del núcleo. La multiplicidad de líneas asociada a la interacción spin-orbita se pudo detectar cuando mejoró la sensibilidad de los aparatos de medida de espectros y en su momento histórico, antes de la mecánica cuántica, esta circunstancia experimental se denominó *efecto Zeeman anómalo*, ya que es una separación (multiplicidad) de líneas sin un campo magnético externo.

El análisis de los estados cuánticos asociados al operador \mathbf{H} encontrado permite explicar la multiplicidad experimental de líneas en un campo magnético, tanto en número como en separación energética entre ellas. Este contraste experimental nos lleva a *postular* que la ecuación de Schrödinger debe construirse a partir del *Hamiltoniano clásico del sistema*. Si mantenemos este postulado para un sistema de muchas partículas iguales sin ligaduras el Hamiltoniano clásico será de la forma

$H(r_1, r_2 \dots r_n, p_1, p_2 \dots p_n, t)$ [8] donde r_i indica las coordenadas de cada partícula y p_i es el *momento canónico* correspondiente². En el proceso de encontrar la ec. de Schrödinger los momentos canónicos p_i se reemplazan por los correspondientes operadores diferenciales, lo cual hace que el estado cuántico del sistema de varias partículas iguales sea de la forma $\psi(r_1, r_2 \dots r_n, t)$. El módulo al cuadrado de la función de onda de un sistema de varias partículas sigue estando asociada a la probabilidad de encontrar una determinada distribución de partículas en el instante t ; y el resultado encontrado resulta ser de gran importancia aplicado a conjuntos de partículas idénticas, como electrones o fotones. Debido a la *indistinguibilidad de las partículas*, en estos sistemas la probabilidad asociada a dos configuraciones que solo difieren en el intercambio de posiciones de las partículas i, j debe ser la misma

$$|\psi(\bar{r}_1, \dots, \bar{r}_i, \dots, \bar{r}_j, \dots, \bar{r}_n)| = |\psi(\bar{r}_1, \dots, \bar{r}_j, \dots, \bar{r}_i, \dots, \bar{r}_n)|$$

La función de onda es un número complejo con módulo $|\psi|$ y fase θ : $\psi = |\psi|e^{i\theta}$; por tanto en esta permutación de variables solo puede verse modificada la fase de la función de onda: $\psi(\bar{r}_1, \dots, \bar{r}_j, \dots, \bar{r}_i, \dots, \bar{r}_n) = e^{i\theta_c} \psi(\bar{r}_1, \dots, \bar{r}_i, \dots, \bar{r}_j, \dots, \bar{r}_n)$ donde θ_c representa un *desfase constante*. Dos posibles soluciones son $\theta_c = 2k\pi$ y $\theta_c = (2k+1)\pi$ y si ahora hacemos que nuestras dos partículas tengan la misma variable espacial en la función de onda $r_i = r_j$ tenemos:

$$\psi(\bar{r}_1, \dots, \bar{r}_i, \dots, \bar{r}_i, \dots, \bar{r}_n) = \pm \psi(\bar{r}_1, \dots, \bar{r}_i, \dots, \bar{r}_i, \dots, \bar{r}_n)$$

el signo $+$ no excluye que exista cierta probabilidad de que dos partículas coincidan espacialmente, pero del signo $-$ se deduce necesariamente $\psi(r_1, \dots, r_i \dots r_i \dots r_n, t) = 0$ y por tanto la probabilidad de que dos partículas idénticas coincidan espacialmente es nula. Esta conclusión es muy deseable físicamente ya que justifica la materia, aún en el caso de partículas, como objetos independientes que no se funden con el resto sino que muestran cierta impenetrabilidad en la interacción con otros objetos.

Resulta que con estos resultados estamos describiendo dos tipos de partículas : los *Bosones*, como el fotón, que pueden compartir posiciones comunes y los *Fermiones*, como el electrón, que no pueden compartir posiciones comunes. El resultado que hemos obtenido para el caso de sistemas de electrones se puede expresar diciendo que dos electrones no pueden ocupar el mismo estado cuántico, que es el conocido *principio de exclusión de Pauli* . Se puede demostrar que los valores de la fase θ_c están relacionados con el *Spin* de la partícula.

10-Ecuaciones de Helmholtz y Schrödinger. Funciones de Green y vacío físico.

Históricamente la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno empezó como un modelo mas, creado a partir de las leyes y experiencias conocidas, incluyendo el comportamiento ondulatorio del electrón y la formula de DeBroglie $p = h/\lambda$ además, como el modelo de Borh, del principio de conservación de la energía mecánica y el modelo de Rutherford. Sin embargo el desarrollo del modelo de Schrödinger toca fondo revelando el papel crucial de los operadores matemáticos en mecánica cuántica. La solución del modelo de Schrödinger para el átomo de Hidrógeno mediante

² Ver sección *Planteamiento de Hamilton* de [8].

separación de variables pasa por considerar los valores propios del operador \mathbf{L}^2 , con unidades de momento angular al cuadrado. A partir de aquí se plantea el problema de encontrar el operador vectorial \mathbf{L} cuyo cuadrado corresponde con el \mathbf{L}^2 de la ecuación de Schrödinger; lo que lleva al desarrollo del álgebra que hemos visto sobre el operador de momento angular y sus componentes. La ecuación de Helmholtz[2] describe la propagación de ondas en medios lineales y suele considerarse que el parámetro k de dicha ecuación es constante, en correspondencia con una longitud de onda constante. Sin embargo es posible aplicar la ecuación de Helmholtz a la propagación de luz en un medio refractivo cuyo índice de refracción n varía *suavemente* con la posición : $n(r)$; ejemplo práctico de esto es la *fibra óptica*. Dado que la frecuencia ω de una onda monocromática se mantiene constante en todo medio ondulatorio lineal pese a la dispersión, esto supone una variación de la longitud de onda con la posición (x,y,z) , y por tanto $k(r)$. Lo cual acerca formalmente la ecuación de Helmholtz a la de Schrödinger

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(x,y,z)\right)\psi(x,y,z) = E\psi(x,y,z) \Rightarrow \left(\nabla^2 + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V(x,y,z))\right)\psi(x,y,z) = 0 \Rightarrow$$

$$(\nabla^2 + k^2(r))\psi(x,y,z) = 0 ; k^2(r) = \frac{2m}{\hbar^2}(E - V(x,y,z))$$

Hemos introducido la ecuación de Schrödinger a partir de la ecuación de Helmholtz para explicar el carácter ondulatorio de partículas como el electrón. Este carácter ondulatorio se pone de manifiesto en la difracción por doble rendija que se explica a partir de la *función de Green* asociada a la ecuación de Helmholtz, como vimos en el trabajo *sobre la ecuación de ondas*. Por tanto debe ser posible obtener la misma función de Green a partir de la ecuación de Schrödinger. Como vimos en el trabajo sobre ecuación de ondas la función de Green puede deducirse a partir del análisis de la ecuación de ondas por separación de variables en coordenadas esféricas. Si seguimos el mismo proceso para la ecuación de Schrödinger de una partícula libre, tenemos lo siguiente para la ecuación diferencial separada en la variable tiempo

$$\frac{1}{\psi_{r\theta\phi}} \frac{\hbar}{2m} \nabla^2 \psi_{r\theta\phi} = -i \frac{1}{\psi_t} \frac{\partial \psi_t}{\partial t} ; \frac{\partial \psi_t}{\partial t} = \lambda \psi_t \Rightarrow \nabla^2 \psi_{r\theta\phi} + \frac{i2m}{\hbar} \lambda \psi_{r\theta\phi} = 0$$

la ecuación diferencial separada en las variables espaciales debe ser la ecuación de Helmholtz, y utilizando la fórmula de DeBroglie ($p=\hbar k$) tenemos

$$\nabla^2 \psi_{r\theta\phi} + k^2 \psi_{r\theta\phi} = 0 \Rightarrow k^2 = \frac{i2m}{\hbar} \lambda \Rightarrow \lambda = -i \frac{\hbar k^2}{2m} ; E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \Rightarrow \begin{cases} \lambda = -i \frac{E}{\hbar} \\ k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \end{cases}$$

de modo que la solución para ψ_t es

$$\frac{\partial \psi_t}{\partial t} = -i \frac{E}{\hbar} \psi_t \Rightarrow \psi_t = A \exp(-i \frac{E}{\hbar} t)$$

Recordemos que en el caso de la ecuación de ondas eran posibles para ψ_t soluciones con exponente positivo o negativo; pero solo se eligen las de exponente negativo debido a que representan una *onda causal*, es decir, que se aleja con el tiempo del punto en que se origina. Note el lector que en el caso de la ecuación de Schrödinger la solución causal es la única posible. Siguiendo los mismos pasos del citado trabajo

sobre la ecuación de ondas para encontrar la función de Green de la ecuación de ondas llegamos a la siguiente función F que incluye la función de Green $g(r)$ de la ecuación de Helmholtz y verifica la ecuación de Schrödinger de una partícula libre en estas condiciones

$$F(\bar{r}-\bar{r}', t-t') = \frac{e^{ik|\bar{r}-\bar{r}'|}}{|\bar{r}-\bar{r}'|} e^{-i\frac{E}{\hbar}(t-t')} = g(\bar{r}-\bar{r}') e^{-i\frac{E}{\hbar}(t-t')} \Rightarrow$$

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right) F = \frac{\hbar^2}{2m} e^{-i\frac{E}{\hbar}(t-t')} (\nabla^2 g + k^2 g) = \frac{\hbar^2}{2m} e^{-i\frac{E}{\hbar}(t-t')} \delta(\bar{r}-\bar{r}')$$

para llegar por el mismo método que en el caso de la ecuación de ondas a la función de Green hay que integrar este resultado en dE/\hbar para provocar la aparición del término $\delta(t-t')$ y llegar al resultado deseado

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right) G(\bar{r}, t, \bar{r}', t') = \delta(\bar{r}-\bar{r}') \delta(t-t')$$

Sin embargo este método requiere que la variable E pueda tomar valores positivos y negativos, lo cual parece problemático en este caso ya que la energía cinética *de una partícula* solo puede ser un valor positivo. Nos quedamos por tanto frente al problema de obtener la función de Green para la ecuación de Schrödinger. La resolución de este problema es el punto de entrada a la Electrodinámica Cuántica.

La ecuación de propagación del calor en un medio material es formalmente similar a la ecuación de Schrödinger de una partícula libre. Si $T(x,y,z,t)$ es el campo de temperaturas y α una constante real positiva, la separación de la variable tiempo en esta ecuación produce

$$\left. \begin{aligned} \alpha^2 \nabla^2 T = \frac{\partial T}{\partial t} \\ T = T_{r\theta\phi} T_t \end{aligned} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{aligned} \nabla^2 T_{r\theta\phi} = \frac{\lambda}{\alpha^2} T_{r\theta\phi} \\ \frac{\partial T_t}{\partial t} = \lambda T_t \end{aligned} \right.$$

La ecuación separada en la variable tiempo tiene esta solución

$$\frac{\partial T_t}{\partial t} = \lambda T_t \Rightarrow T_t = A e^{\lambda t}$$

donde λ es un número real que debe ser negativo : $\lambda < 0$, para evitar un aumento exponencial de la temperatura con el tiempo ($\lambda > 0$) o un valor que no varíe con el tiempo ($\lambda = 0$). De esto deducimos que la ecuación separada en las variables espaciales es equivalente a la ecuación de Helmholtz tomando $k^2 = -\lambda/\alpha^2$. Sin embargo las soluciones correspondientes no representan una fenomenología ondulatoria, ya que el producto de las soluciones de la parte espacial y la parte temporal no contiene factores en la forma $F(r \pm ct)$ siendo c la supuesta velocidad de la onda. Esto se debe a que las soluciones admisibles de la ecuación diferencial separada en la variable tiempo son funciones reales. En el caso de la ecuación de Schrödinger de una partícula libre, las soluciones de la correspondiente ecuación diferencial separada en la variable tiempo son *necesariamente exponenciales complejas* ; y es este carácter complejo el que permite la existencia de soluciones en forma de onda y por tanto explica la fenomenología de la difracción de electrones por doble rendija. Por tanto el carácter complejo de la función de onda es un rasgo esencial de la mecánica cuántica.

En el apéndice del trabajo sobre termodinámica se analiza el caso del *movimiento Browniano* de una partícula microscópica flotando en un fluido y sometida a impactos aleatorios de origen molecular y a la viscosidad del medio. Si suponemos que colocamos la partícula en el origen de coordenadas ($r=0$) en el instante $t=0$, entonces la siguiente ley estadística es aplicable al movimiento Browniano $\langle r^2 \rangle = Dt$; donde a la izquierda tenemos el valor cuadrático medio de la distancia al origen de la partícula y a la derecha el valor del tiempo t y una constante D que depende del tamaño de la partícula y de la temperatura. Dado que la causa del desplazamiento de la partícula son impactos aleatorios podemos suponer que es aplicable una *ley de distribución normal para la posición de la partícula*. En el caso de una dimensión (coordenada x) la función de distribución normal permite calcular la probabilidad dP de que la partícula esté en el intervalo dx

$$dP = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{(x-\bar{x})^2}{2\sigma^2}\right] dx ; \bar{x} = 0 \Rightarrow dP = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right] dx$$

donde σ^2 es la desviación cuadrática media y \bar{x} es el valor medio de la variable. Para tres dimensiones, dado que los impactos son aleatorios e independientes igualmente en las tres direcciones ortogonales tenemos

$$dP = \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma}\right)^3 \exp\left[-\frac{x^2+y^2+z^2}{2\sigma^2}\right] dx dy dz \Rightarrow \psi = \frac{dP}{dv} = \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma}\right)^3 \exp\left[-\frac{r^2}{2\sigma^2}\right]$$

donde dP es ahora la probabilidad de encontrar a la partícula en el volumen $dx dy dz$. En el caso del movimiento Browniano que hemos introducido, la desviación cuadrática media es respecto a un valor medio de la posición que es nulo y por tanto $\sigma^2 \equiv \langle r^2 \rangle = Dt$, lo que nos lleva a la siguiente distribución de probabilidad para el

movimiento de la partícula
$$\psi = \frac{dP}{dv} = \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi Dt}}\right)^3 \exp\left[-\frac{r^2}{2Dt}\right]$$

Se comprueba inmediatamente que la función de distribución anterior verifica una ecuación similar a la de difusión del calor o la de Schrödinger

$$\frac{D}{2} \nabla^2 \psi = \frac{D}{2r^2} \left(\frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right] \right) \psi = \frac{\partial \psi}{\partial t}$$

haciendo $D = \hbar^2/m$ la ecuación anterior es la de Schrödinger para una partícula libre y utilizando la función ψ correspondiente se puede demostrar que la siguiente función tiene propiedades similares a las esperadas para una función de Green

$$G(\bar{r}, \bar{r}', t, t') = \frac{1}{i\hbar} \theta(t-t') \left(\frac{m}{2\pi\hbar(t-t')} \right)^{3/2} \exp\left[i \frac{m(\bar{r}-\bar{r}')^2}{2\hbar(t-t')} \right]$$

El problema es justificar este resultado; no por analogía con la ecuación del calor sino en base a los conceptos propios de la mecánica cuántica; esto se consigue en el marco de la Electrodinámica Cuántica. Sin embargo es posible una aproximación sencilla a este resultado en base al concepto de paquete de ondas. Una onda plana de DeBroglie se describe como $Ae^{i\vec{k}\cdot\vec{r}-i\alpha k^2 t}$; $\alpha = \hbar/2m$, y es una solución de la ecuación de

Schrödinger para una partícula libre de masa m ; pero como ya hemos visto al principio de este trabajo resulta mas apropiado el concepto de *paquete de ondas* para describir una partícula libre en mecánica cuántica

$$\psi = \int_{-\infty}^{\infty} dk_x dk_y dk_z f(\vec{k}) e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega k^2 t)}$$

donde $f(k)$ es una función del vector de onda k , dependiente de condiciones iniciales. Note el lector que un paquete de ondas en mecánica cuántica no es equivalente a la interferencia de infinitas ondas reales, como pueda ser el caso de ondas electromagnéticas. Cada onda de DeBroglie del paquete se refiere a una partícula de masa m , pero el paquete de ondas no se refiere a un objeto de masa infinita; si no que es una solución de la ecuación de Schrödinger para una única partícula de masa m . De este modo las ondas de DeBroglie del paquete de ondas deben entenderse mas bien como una *superposición cuántica de estados posibles de la partícula* y el paquete de ondas mismo como una especie de “espacio-ondulatorio” de la partícula. El caso mas sencillo se obtiene para $f(k)=1$ y representaría el espacio-ondulatorio disponible para una partícula libre en el que cualquier vector de onda k es igualmente posible para la partícula. El paquete de ondas correspondiente se puede factorizar de esta forma

$$\psi = \int_{-\infty}^{\infty} dk_x dk_y dk_z e^{i\vec{k} \cdot \vec{r} - i\omega k^2 t} = \left(\int_{-\infty}^{\infty} dk_x e^{ik_x x - i\omega k_x^2 t} \right) \left(\int_{-\infty}^{\infty} dk_y e^{ik_y y - i\omega k_y^2 t} \right) \left(\int_{-\infty}^{\infty} dk_z e^{ik_z z - i\omega k_z^2 t} \right) = \psi_x \psi_y \psi_z$$

Note el lector que en un caso habitual de paquete de ondas la función $f(k)$ se elige como $f(k/k_0)$ o $f(k-k_0)$ de modo que el paquete de ondas mantenga una referencia a un vector de ondas central k_0 respecto del cual existen pequeñas amplitudes $\pm \Delta k$; pero en el caso $f(k)=1$ el paquete de ondas resultante tiene la notable propiedad de perder cualquier referencia a un vector de ondas determinado. Si resolvemos a continuación para ψ_x

$$\left. \begin{aligned} \psi_x &= \int_{-\infty}^{\infty} dk_x e^{ik_x x - i\omega k_x^2 t} \\ k_x x - \omega k_x^2 t &= \left[\frac{x}{2\sqrt{\omega t}} \right]^2 - \left[k_x \sqrt{\omega t} - \frac{x}{2\sqrt{\omega t}} \right]^2 \end{aligned} \right\} \Rightarrow \psi_x = \exp i \left[\frac{x^2}{2\omega t} \right] \int_{-\infty}^{\infty} dk_x \exp -i \left[k_x \sqrt{\omega t} - \frac{x}{2\sqrt{\omega t}} \right]^2$$

con el cambio de variable $k_x \rightarrow \mu$

$$\left. \begin{aligned} \mu &= k_x \sqrt{\omega t} - \frac{x}{2\sqrt{\omega t}} \\ d\mu &= dk_x \sqrt{\omega t} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \psi_x = \frac{\exp i \left[\frac{x^2}{2\omega t} \right]}{\sqrt{\omega t}} \int_{-\infty}^{\infty} d\mu e^{-i\mu^2} = \sqrt{\frac{i\pi}{\omega t}} \exp i \left[\frac{x^2}{2\omega t} \right]$$

la integral en $d\mu$ anterior corresponde a una *Gaussiana* cuyo valor es conocido. Finalmente el paquete de ondas queda

$$\psi_x \psi_y \psi_z = \left(\frac{i\pi}{\omega t} \right)^{3/2} \exp i \left[\frac{r^2}{2\omega t} \right]; r^2 = x^2 + y^2 + z^2$$

donde, salvo el término del escalón de Heaviside $\theta(t)$ se puede apreciar el parecido con la función de Green para la ecuación de Schrödinger : $G(r,r',t,t')$. En el paquete resultante se puede distinguir una *velocidad de fase* : un movimiento que mantenga una fase constante φ_0 del paquete de ondas verifica $r^2 = 2\varphi_0 \omega t$; expresión que, en

promedio, equivale al movimiento Browniano. Pero no podemos distinguir aparentemente una velocidad de grupo.

Debemos preguntarnos por el significado físico del paquete de ondas $f(k)=1$. Debido a que todas las componentes ondulatorias tienen el mismo peso y que para un vector de onda dado k siempre existe el opuesto $-k$ con el mismo peso, una primera intuición nos dice que el paquete de ondas corresponde a un *estado de reposo* para el *observador-k*. Supongamos ahora otro observador en movimiento uniforme a velocidad v_0 respecto a k : el *observador-k'*. Podemos expresar el paquete de ondas $f(k)=1$ en función de la variable k' mediante las transformaciones cinemáticas de la física clásica no relativista y las fórmulas de DeBroglie. Lo relevante es la transformación de la fase Φ de las ondas de DeBroglie

$$\begin{aligned} \bar{v} = \bar{v}_0 + \bar{v}' \Rightarrow m\bar{v} = m\bar{v}_0 + m\bar{v}' \Rightarrow \hbar\bar{k} = \hbar\bar{k}_0 + \hbar\bar{k}' \Rightarrow & \begin{cases} \bar{k} = \bar{k}_0 + \bar{k}' \Rightarrow dk_x = dk'_x, dk_y = dk'_y, dk_z = dk'_z \\ \hbar\bar{k}_0 = m\bar{v}_0 \end{cases} \\ \phi = \bar{k} \bullet \bar{r} - \frac{\hbar}{2m} k^2 t = (\bar{k}_0 + \bar{k}') \bullet \bar{r} - \frac{\hbar}{2m} (\bar{k}_0 + \bar{k}')^2 t = \left[\bar{k}_0 \bullet \bar{r} - \frac{\hbar}{2m} k_0^2 t \right] + \bar{k}' \bullet \left(\bar{r} - \frac{\hbar\bar{k}_0}{m} t \right) - \frac{\hbar}{2m} (\bar{k}')^2 t \Rightarrow \\ \phi - \left[\bar{k}_0 \bullet \bar{r} - \frac{\hbar}{2m} k_0^2 t \right] = \bar{k}' \bullet \left(\bar{r} - \bar{v}_0 t \right) - \frac{\hbar}{2m} (\bar{k}')^2 t = \bar{k}' \bullet \bar{r}' - \frac{\hbar}{2m} (\bar{k}')^2 t = \phi' \Rightarrow \\ - \left[\bar{k}_0 \bullet \bar{r} - \frac{\hbar}{2m} k_0^2 t \right] + \phi = \phi' \end{aligned}$$

de este modo, a partir del paquete original en el sistema k llegamos a

$$\psi \exp \left[- \bar{k}_0 \bullet \bar{r} + \frac{\hbar}{2m} k_0^2 t \right] = \int_{-\infty}^{\infty} dk'_x dk'_y dk'_z e^{i(\bar{k}' \bullet \bar{r}' - \alpha(k')^2 t)} = \psi'$$

de modo que el paquete para el observador k' es esencialmente el mismo que para el observador k salvo un factor de fase que no afecta a la amplitud del paquete y en su caso solo podría afectar a la velocidad de fase del paquete, no a la de grupo; y por tanto para el observador k' en movimiento relativo al observador k el paquete también describe un estado de reposo. ¿Qué objeto puede haber que esté igualmente en reposo para dos observadores en movimiento relativo? La respuesta a esta pregunta procede de las raíces de la teoría de la relatividad : el objeto es *el vacío físico*, y la función de Green, también llamada *propagador*, describe la relación entre el movimiento de la partícula libre y el vacío físico según la mecánica cuántica. Efectivamente la teoría de la relatividad se basa en la inexistencia del movimiento absoluto, lo que equivale a la imposibilidad del movimiento respecto al vacío físico; y por tanto *cualquier observador inercial puede considerar al vacío físico igualmente en reposo*. El lector interesado puede ver mas sobre esto en el trabajo sobre *introducción a la relatividad*.

Un sistema de coordenadas clásico equivale a un conjunto de referencias materiales en *reposo relativo*, entre sí y con el observador. En la teoría de la relatividad estas referencias materiales son *relojes puntuales*. Según el principio de Heisenberg, una determinación absoluta en la posición r y tiempo t de los relojes puntuales del sistema de coordenadas: $(\Delta r \sim 0, \Delta t \sim 0)$, requiere una indeterminación absoluta en el impulso y energía mecánicos : $(\hbar\Delta k \sim \infty, \hbar\Delta\omega \sim \infty)$; y esto es consistente con nuestro paquete de

ondas $f(k)=1$ para la función de Green. Por tanto la propiedad de reposo local del vacío físico hace que podamos asociar a dicho vacío físico local del observador un sistema de coordenadas; clásico o relativista.

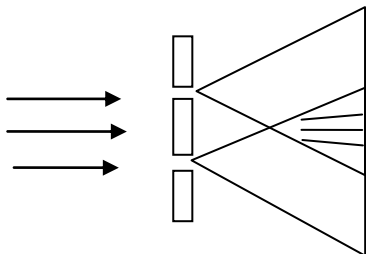
Sobre la ecuación de Klein-Gordon

La ecuación de *Klein-Gordon (KG)* se obtiene de la cuantización de la relación Energía/Impulso de la relatividad especial para una partícula libre

$$E^2 = c^2 p^2 + (mc^2)^2 \rightarrow \begin{cases} p \rightarrow -i\hbar\nabla \\ E \rightarrow i\hbar\frac{\partial}{\partial t} \end{cases} \rightarrow c^2\nabla^2\psi - \frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} = \omega_0^2\psi; \omega_0 = \pm \frac{mc^2}{\hbar}$$

La parte izquierda del ecuación *KG* es igual a la ecuación de ondas moviéndose a velocidad c en el vacío. Sin embargo la parte derecha de la ecuación *KG* impide soluciones en forma de onda o paquete de ondas moviéndose a la velocidad de la luz en el vacío; salvo el caso del fotón que corresponde a $m=0$. La ecuación *KG* es una *ecuación de valores propios*; y estos valores propios $\pm \frac{mc^2}{\hbar}$ se interpretan como la creación(+) o destrucción (-) de una partícula de masa m en un determinado estado cuántico ψ . En el trabajo *sobre la ecuación de ondas* se introduce también una versión unidimensional de la ecuación de Klein-Gordon en el problema de la vibración de una cuerda de guitarra.

11-El experimento de la doble rendija.



En la sección anterior hemos llegado a una “función similar a la de Green”; aunque no una auténtica función de Green que aplicada a la ecuación de Schrödinger produzca el valor $\delta(r-r') \delta(t-t')$. Esto tiene su significado físico y es que no podemos hablar de fuentes o focos de las funciones de onda cuánticas de la misma forma que se habla de fuentes o focos de luz y de cualquier onda clásica mecánica o electromagnética. Dado que el principio de Huygens habla de focos secundarios como mecanismo de propagación de una onda, vemos el carácter peculiar de las “ondas cuánticas”. Sin embargo las ondas de DeBroglie son soluciones de la ecuación de Schrödinger con claro carácter ondulatorio contrastado experimentalmente. Estas consideraciones nos colocan en una posición problemática de cara a entender el *experimento fundamental de la mecánica cuántica*: la difracción de electrones. La imagen adjunta muestra un esquema del experimento en el que una onda llega a la doble rendija y produce del otro lado un fenómeno de interferencia. En la imagen vemos que para que se produzca la interferencia es necesario que la onda sufra una dispersión al pasar por las rendijas y que las partes dispersadas intersecten espacialmente en una zona común en la que se verifica la interferencia. En el caso clásico esta dispersión se explica con el *principio de Huygens* : desde las rendijas se propagan ondas esféricas secundarias en todas las direcciones y esto produce la dispersión necesaria. Siguiendo la teoría clásica aplicada a la onda de DeBroglie,

estas ondas secundarias esféricas son proporcionales a: $\frac{1}{r} e^{i\left(\frac{\vec{p}\cdot\vec{r}}{\hbar} - \frac{E\cdot t}{\hbar}\right)}$ y el lector puede

comprobar que la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo admite soluciones en forma de onda esférica en el vacío (sin energía potencial); para esto puede consultar el trabajo *sobre la ecuación de ondas*. Recuerde el lector que al presentar las propiedades del operador de impulso mecánico se señaló directamente que si estas ondas esféricas correspondían a un estado cuántico, y necesitamos que así sea para explicar la difracción por doble rendija, entonces no podía tratarse de un estado con impulso mecánico determinado p ; y este vector p debía aceptar valores en un rango. El *principio de Heisenberg* nos proporciona una explicación de esto. Según este principio, si el electrón se mueve inicialmente asociado a una onda de DeBroglie en la dirección “ x ” con impulso P_x y pasa por una de las rendijas, entonces la partícula está sometida a una indeterminación de posición en la coordenada “ y ” del orden de la anchura de la rendija Δy ; y esta indeterminación está necesariamente asociada a una indeterminación en el impulso mecánico de la partícula en la dirección “ y ” de valor ΔP_y de modo que se verifica $\Delta y \Delta P_y \geq \hbar$. En la interpretación habitual del principio de Heisenberg tenemos un rango de dispersión en el impulso de la partícula que atraviesa una rendija determinada, y podemos ver que esta dispersión genera el campo $p(r)$ de la onda cuántica esférica que necesitamos emanando de dicha rendija. Esto parece no decir nada sobre la dispersión de la onda en la rendija no atravesada por la partícula; y esta dispersión sigue siendo necesaria para explicar el fenómeno ya que la difracción afecta a cada partícula electrón individualmente. Sin embargo, dado que en mecánica cuántica la *probabilidad de encontrar la partícula* es una medida dependiente por completo de la función de onda, debemos aceptar la misma dispersión de la onda no solo en la rendija por la que realmente pasa la partícula, sino también *igual y simultáneamente* en la otra rendija; ya que en nuestra disposición experimental la partícula puede pasar con la misma probabilidad en todo momento por ambas rendijas, y es la probabilidad lo relevante para la función de onda. Finalmente vemos que las ondas cuánticas esféricas que necesitamos son consecuencia del principio de indeterminación y el principio de probabilidad asociado a la función de onda. En todo caso la función de onda es un concepto esencialmente ligado al dispositivo o contexto experimental concreto, ya que este contexto limita las condiciones de detección de partículas, y por tanto de la probabilidad de detección.

Note el lector que la dispersión cuántica descrita no está afectada por la ley de inversa de la distancia $1/r^2$ para la intensidad de la onda asociada a una sola partícula dispersada por la rendija; de hecho el concepto de intensidad de la onda cuántica no está bien definido en este caso. Sin embargo en el caso de *muchas partículas* atravesando la rendija simultáneamente esta ley $1/r^2$, compatible con el principio de Huygens, sí que tiene sentido físico una vez entendemos que la *intensidad* de la onda dispersada corresponde con la densidad de partículas por unidad de volumen. De esta forma, vemos que la física clásica es un *modelo emergente* desde la física cuántica cuando el número de partículas es muy elevado. Cuando el número de partículas es muy elevado podemos entender el problema físico concreto según conceptos clásicos; aunque esto no asegura que no tengamos que introducir nuevos conceptos para entender el problema clásicamente. Un ejemplo de esto es el concepto de *hueco* como *partícula emergente* en el contexto de la corriente eléctrica en materiales semiconductores.

Siguiendo las indicaciones de la física clásica, es importante asegurar también la *monocromaticidad* de la onda cuántica en el proceso; es decir el mantenimiento de su frecuencia ω . Suponemos que la onda antes de llegar a la placa es un paquete de ondas que, en lo que respecta a la fase, puede aproximarse por una onda plana de DeBroglie $e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)}$ donde $\omega=E/\hbar$ con E =energía mecánica de la partícula. La onda dispersada por una rendija ya no será una onda plana de DeBroglie y como resultado de la dispersión será necesaria una representación mas general correspondiente con un nuevo *paquete de ondas* donde, en general, será $\omega(k)$ de modo que en el proceso la onda pasa de unos valores (ω_0, k_0) definidos en la onda de DeBroglie a cierta amplitud de dispersión $(\Delta\omega, \Delta k)$ respecto a unos valores centrales (ω_0, k_0) en la onda dispersada; incrementos que podemos suponer relativamente pequeños. Estas amplitudes de dispersión deben justificar la posibilidad física de que la partícula atraviese la rendija. Esto supone que el nuevo paquete de ondas correspondiente debe estar limitado espacialmente en cada rendija en la dirección "y" a un tamaño del orden de la anchura de la rendija; ya que en el material de la placa no es *probable* encontrar a la partícula. Por otro lado la velocidad de la partícula V correspondiente a la *velocidad de grupo del paquete de ondas en la rendija* verifica $\Delta\omega = \vec{V} \cdot \Delta\vec{k}$ (ver sección sobre paquetes de onda y difusión en el trabajo *sobre la ecuación de ondas*); en nuestro caso la velocidad de la partícula en la rendija V y la dispersión correspondiente Δk_y también en la rendija son perpendiculares; lo que produce $\Delta\omega=0$ y por tanto se mantiene la misma frecuencia para la onda cuántica en el proceso. Después de atravesar la rendija la onda se dispersa cada vez mas generando las franjas de interferencia conocidas de los procesos de difracción. Estas franjas constan de una central de máxima intensidad y franjas simétricas a derecha e izquierda de intensidad decreciente. Este patrón se reproduce tanto si el experimento se realiza con un gran flujo de muchas partículas (fotones, electrones....) en un corto intervalo de tiempo o como si se reproduce en régimen de partícula a partícula en un largo intervalo de tiempo. Supuesto que en el caso de muchas partículas la interacción entre ellas (electrones) es despreciable, esto nos dice que la información sobre intensidad debe estar pre-codificado de alguna forma en la onda cuántica y la forma mas natural de entender esto es que la onda cuántica es una medida estadística de la existencia de una partícula. Desde el punto de vista de la ecuación de Schrödinger, la función de onda correspondiente al experimento de la doble rendija corresponde a un estado estacionario con energía determinada E (e impulso mecánico indeterminado) y por tanto es válida la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, que en este caso equivale a la ecuación de Helmholtz como ya hemos visto.

Siguiendo también las indicaciones de la física clásica es importante que la onda cuántica tenga una *longitud de coherencia* (ver trabajo sobre la ecuación de ondas) suficientemente grande para poder observar el fenómeno de interferencia. Esto significa que el dispositivo que impulsa los electrones debe funcionar de modo que todos los electrones adquieran una velocidad (v) muy parecida, de modo que su longitud de onda de DeBroglie $\lambda=h/mv$ sea también muy parecida y se verifique que la amplitud de longitud de onda $\Delta\lambda$ asociada a la amplitud de velocidades correspondiente Δv es mucho menor que la longitud de onda promedio. Condiciones previa para conseguir este resultado son que el haz de electrones circule en un tubo de vacío de modo que los electrones no resulten dispersados por moléculas de aire (lo

que aumentaría $\Delta\lambda$) y que la velocidad sea suficientemente alta como para despreciar su caída en el campo gravitatorio. Según estas consideraciones podemos hacer la siguiente *representación estadística* a partir de las ondas planas de DeBroglie

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_n p(\vec{k}_n) e^{i\left(\vec{k}_n \cdot \vec{r} - \frac{\hbar k_n^2}{2m} t\right)} = \sum_n \left[p(\vec{k}_n) e^{-i\frac{\hbar k_n^2}{2m} t} \right] e^{i\vec{k}_n \cdot \vec{r}}$$

donde $p(k_n) = N_{k_n}/N_{Total}$ representa el peso estadístico asociado a la repetición de la experiencia de enviar un solo electrón a la doble rendija N_{Total} veces, de las cuales N_{k_n} veces el electrón tiene un número de onda $k_n = mv_n/\hbar$. La segunda forma del sumatorio se escribe para mostrar la cercanía entre el paquete de ondas de DeBroglie y la transformación de Fourier. Es evidente que la función $\psi(r, t)$ corresponde a un paquete de ondas planas de DeBroglie, que verifica la ecuación de Schrödinger por ser combinación lineal de ondas de DeBroglie y que resulta útil para representar la longitud de coherencia. La longitud de coherencia corresponde al tamaño del paquete de ondas y por tanto es un valor inverso del rango de valores k_n para los que el peso estadístico $p(k_n)$ no puede considerarse despreciable: si este rango de valores k_n es muy estrecho $\psi(r, t)$ se parece mucho a una onda plana de DeBroglie, que representa una longitud de coherencia infinita. Al revés, si el rango de valores k_n anterior es muy ancho la longitud de coherencia disminuye hasta el punto en que la difracción en forma de líneas brillantes bien definidas desaparece y solo se observa una mancha continua difusa.

La longitud de coherencia representa una zona del espacio en que las ondas componentes, cada una con su longitud de onda, mantienen aproximadamente constantes las relaciones de fase. Supongamos que en un instante dado la diferencia de fase entre dos ondas componentes en el tramo Δx incluido en la zona de coherencia tiene un valor determinado. Si seguimos el movimiento del paquete o tren de ondas y observamos la diferencia de fase entre las mismas ondas en el tramo Δx desplazado un tiempo después, el resultado será aproximadamente la misma diferencia de fase. Esto supone que la onda tiene una forma geométrica, llamada paquete o tren de ondas, que es fija y reconocible y que no se desvirtúa al menos aproximadamente en cierto margen de tiempo durante su movimiento. Este planteamiento es cierto para el caso de trenes de onda luminosos en el vacío ya que la *velocidad de fase* de las ondas componentes es la misma independientemente de su longitud de onda. Sin embargo esto no es cierto en otros casos entre los que están los conjuntos, paquetes o trenes de ondas de DeBroglie, ya que cada onda se mueve con una velocidad de fase diferente. Esto nos dice que el paquete de ondas de DeBroglie, aunque aumenta su tamaño con el tiempo necesariamente, disminuye su coherencia de fase interna con el paso del tiempo y por tanto disminuye su longitud de coherencia con el tiempo. De este modo el éxito del experimento de la doble rendija depende, en cuanto a la longitud de coherencia, de dos factores: que el rango de velocidades de los electrones sea muy estrecho respecto a la velocidad media y que la velocidad media sea lo bastante alta como para despreciar la pérdida de coherencia con el tiempo.

En el caso de una estadística con un número muy elevado de partículas, el peso estadístico se puede aproximar en términos diferenciales $p(k_n) \rightarrow P(k) dk_x dk_y dk_z$, donde

$P(k)$ es la correspondiente función densidad estadística y el resultado es un paquete de ondas

$$\psi(\vec{r}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} P(\vec{k}) e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega(\vec{k})t)} d k_x d k_y d k_z ; \omega = \frac{\hbar k^2}{2m}$$

Note el lector que la velocidad de grupo de este paquete es igual a la velocidad de una partícula $\nabla_k \omega(k) = \nabla_k \left(\frac{\hbar k^2}{2m} \right) = \frac{\hbar \vec{k}}{m} = \vec{v}_{particula}$. En la interpretación clásica la velocidad de grupo

corresponde a la velocidad de propagación de la energía del paquete de ondas, y de nuevo esta interpretación clásica es posible si suponemos que el paquete estadístico de ondas de DeBroglie representa también un complejo de muchas partículas. En este punto debemos notar que una onda pura plana de DeBroglie con número de onda k_0 corresponde a un paquete de ondas con $P(k) = \delta(k - k_0)$. La función delta de Dirac se concibe como un límite de funciones reales $f_n(k - k_0)$. Para estas funciones hay un paquete bien definido $\psi_n(r, t)$ que en el límite $n \rightarrow \infty$ corresponde a una onda pura de DeBroglie), de modo que en nuestro caso es esta aproximación la que utilizamos para los paquetes de onda individuales de cada electrón. Evidentemente todos estos paquetes $\psi_n(r, t)$ tienen una velocidad de grupo definida $\hbar \vec{k} / m$ que, por paso al límite, mantenemos en el caso de una onda pura de DeBroglie. De esta forma una onda pura de DeBroglie, pese a no tener una dispersión Δk , tiene asociada una velocidad de transporte de energía. Esto es lo que debe esperarse ya que una onda de DeBroglie representa un estado cuántico con impulso mecánico definido, y por tanto energía cinética también definida : la energía cinética se mueve con la misma velocidad de la partícula.

Sin embargo la velocidad de fase de la onda pura de DeBroglie resulta ser distinta de la velocidad de transporte de energía, esto es un rasgo diferencial respecto a las ondas planas puras de la física clásica y supone que el electrón (la energía transportada) percibiría una variación de fase de la onda. En su tesis original DeBroglie interpretó esto como la existencia de una vibración intrínseca de frecuencia ω en la partícula que verifica la famosa ecuación de DeBroglie $mc^2 = \hbar \omega$. Esta idea volvería a aparecer, por distintos motivos, en el concepto de *temblor del electrón* (*zitterbewegung*) de la electrodinámica cuántica.

Evidentemente el paquete estadístico puede describir también el fenómeno de dispersión en las rendijas consecuencia del principio de Heisenberg explicado anteriormente. Como resultado vemos que la mejor representación fenomenológica para el problema de la difracción de electrones es un paquete estadístico de ondas de DeBroglie; lo cual es consistente con la interpretación del cuadrado de la función de onda cuántica $|\psi(r, t)|^2$ como densidad de probabilidad del electrón. Para funciones de onda $\psi(r, t)$ de cuadrado integrable la transformada de Fourier es posible y podemos aprovechar el formalismo de la transformada de Fourier con la siguiente definición

$$\left(\frac{1}{2\pi} \right)^{3/2} \hat{\psi}(\vec{k}, t) = P(\vec{k}) e^{-i\omega(\vec{k})t} \Rightarrow \begin{cases} \psi(\vec{r}, t) = \left(\frac{1}{2\pi} \right)^{3/2} \int_{-\infty}^{\infty} \hat{\psi}(\vec{k}, t) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} d k_x d k_y d k_z \\ \hat{\psi}(\vec{k}, t) = \left(\frac{1}{2\pi} \right)^{3/2} \int_{-\infty}^{\infty} \psi(\vec{r}, t) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} dx dy dz \end{cases}$$

donde ahora $\psi^\wedge(k,t)$ es la transformada de Fourier de $\psi(r,t)$. En el caso general $\psi^\wedge(k,t)$ no tiene por que tener la dependencia funcional anterior $P(k)e^{-i\omega(k)t}$, y se puede calcular como la transformada de Fourier de una función de onda $\psi(r,t)$ arbitraria. Si el cuadrado $|\psi(r,t)|^2$ representa la densidad de probabilidad de encontrar a la partícula en una medida, el cuadrado $|\psi^\wedge(k,t)|^2$ representa la densidad de probabilidad de que una partícula se sitúe en el volumen $dk_x dk_y dk_z$ en el espacio de vectores de onda k para el instante t . Esto nos permite calcular el valor promedio del impulso mecánico $\langle \hbar k \rangle$ partiendo de esta forma

$$\hat{\psi}^*(\bar{k},t) \langle \hbar \bar{k} \rangle \hat{\psi}(\bar{k},t) dk_x dk_y dk_z = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{3/2} \hbar \hat{\psi}^*(\bar{k},t) \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \psi(\bar{r},t) \bar{k} e^{-i\bar{k}\cdot\bar{r}} dx dy dz \right\} dk_x dk_y dk_z = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{3/2} \hbar \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \psi(\bar{r},t) \left[\hat{\psi}^*(\bar{k},t) \bar{k} e^{-i\bar{k}\cdot\bar{r}} dk_x dk_y dk_z \right] dx dy dz \right\}$$

integrando en $dk_x dk_y dk_z$ y reagrupando términos tenemos

$$\langle \hbar \bar{k} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \hat{\psi}^*(\bar{k},t) \langle \hbar \bar{k} \rangle \hat{\psi}(\bar{k},t) dk_x dk_y dk_z = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{3/2} \hbar \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \psi(\bar{r},t) \left[\int_{-\infty}^{\infty} \hat{\psi}^*(\bar{k},t) \bar{k} e^{-i\bar{k}\cdot\bar{r}} dk_x dk_y dk_z \right] dx dy dz \right\}$$

introducimos el operador gradiente asociado al impulso mecánico de esta forma

$$\langle \hbar \bar{k} \rangle = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{3/2} \hbar \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \psi(\bar{r},t) \left[\int_{-\infty}^{\infty} (-i \hat{\psi}(\bar{k},t) \nabla e^{i\bar{k}\cdot\bar{r}})^* dk_x dk_y dk_z \right] dx dy dz \right\} = i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} \psi(\bar{r},t) \nabla \psi^*(\bar{r},t) dx dy dz$$

que podemos expresar en función del operador impulso mecánico de esta forma

$$\langle \hbar \bar{k} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi(\bar{r},t) [-i\hbar \nabla \psi(\bar{r},t)]^* dx dy dz$$

Si la función $\psi(r,t)$ es una función propia del operador impulso mecánico, entonces el valor medio se convierte en un valor exacto que depende del tiempo en general; pero si no es el caso, el valor anterior es efectivamente un promedio variable con el tiempo de los valores posibles del impulso mecánico. En analogía con lo anterior, la posición promedio de todas las posibles para la partícula en cada instante $t : \langle r(t) \rangle$, se puede definir introduciendo el correspondiente operador de posición \mathbf{R} así

$$\langle \bar{r}(t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi(\bar{r},t) \bar{r} \psi^*(\bar{r},t) dx dy dz = \int_{-\infty}^{\infty} \psi(\bar{r},t) [\mathbf{R} \psi(\bar{r},t)]^* dx dy dz$$

de modo que el operador de posición actuando sobre cualquier estado cuántico $\psi(r,t)$ verifica $\mathbf{R} \psi(\bar{r},t) = \bar{r} \psi(\bar{r},t)$. Para que la expresión anterior pueda considerarse una ecuación de valores propios, el factor R del segundo miembro debe corresponder a la posición de la partícula en algún instante $t : r \rightarrow r(t)$. De la misma forma, en la interpretación estadística la función propia correspondiente a $r(t)$ debe producir una probabilidad del 100% de encontrar la partícula en $r(t)$ y un 0% en cualquier otro sitio. Esta fenomenología conduce intuitivamente a una función extendida tipo delta de Dirac (ver trabajo sobre la ecuación de ondas) como función propia del operador \mathbf{R} . Las propiedades de la función delta (ver trabajo sobre la ecuación de ondas) compatibilizan la definición dada previamente para la actuación del operador \mathbf{R} sobre cualquier estado cuántico $\psi(r,t)$ con el carácter de función propia de \mathbf{R}

$$\mathbf{R} \psi(\bar{r},t) = \bar{r} \psi(\bar{r},t) \Rightarrow \mathbf{R} \delta(\bar{r} - \bar{r}(t)) = \bar{r} \delta(\bar{r} - \bar{r}(t)) = \bar{r}(t) \delta(\bar{r} - \bar{r}(t))$$

Note el lector que la función extendida delta de Dirac, como la onda de DeBroglie, tampoco es normalizable. Además esta función no es compleja ni tiene características ondulatorias, por lo que no puede explicar la interferencia en el experimento de

difracción por doble rendija. La interpretación fenomenológica de esto, consistente con la experiencia, es la siguiente : si en el experimento de la doble rendija colocamos un medidor cerca de una de las rendijas para saber si el electrón atraviesa dicha rendija, entonces el fenómeno de interferencia desaparece. El proceso de medida de la posición ha transformado la función de onda bruscamente : de un paquete estadístico de ondas de DeBroglie a una delta de Dirac. Es evidente que el proceso de medida afecta fuertemente a la probabilidad de encontrar la partícula y tras la detección de dicha partícula no podemos sostener la misma distribución de probabilidades que antes de la detección; en concreto la partícula ya no tiene la misma probabilidad de pasar por las dos rendijas y esto cancela el fenómeno de interferencia. Este es un fenómeno relevante en todo proceso de medida y se conoce como *colapso de la función de ondas*.

Un detalle importante es que la función de onda en el experimento de la doble rendija evoluciona suavemente en el proceso intermedio desde que la partícula sale del emisor hasta la su llegada a la pantalla. Entre el emisor y la doble rendija la función de onda es un paquete de ondas que se aproxima bastante a una onda plana de DeBroglie. En el paso por la doble rendija la interacción modifica la función de onda de modo que desde la doble rendija a la pantalla la función de onda resultante produce interferencias que finalmente se detectan cuando la partícula llega a la pantalla. En general, la función de onda se va adaptando de forma continua y suave a las interacciones que le afectan. Dado que estas interacciones se representan mediante el operador Hamiltoniano, tenemos que la ecuación de Schrödinger *dependiente del tiempo* debe describir esta adaptación de la función de onda a los procesos interactivos de la partícula. Sin embargo hay una interacción especial que no sigue el comportamiento continuo descrito: la detección de una partícula o la *medida* en general de alguna de sus propiedades físicas. En este caso la probabilidad asociada a la función de onda cambia de forma radical como hemos visto, no de forma suave o lineal. Por tanto la misma función de onda debe experimentar este cambio radical no continuo; algo no previsto en la ecuación diferencial lineal de Schrödinger. Un ejemplo mas de comportamiento brusco de la función de onda lo encontramos en el modelo atómico de Borh. La emisión o absorción de radiación por parte de un electrón atómico implica un cambio brusco de su estado cuántico, es decir, un cambio brusco de su función de onda. Vemos inmediatamente que este es también un proceso de medida sobre un cambio en la partícula, media a la que llegamos analizando el correspondiente espectro luminoso; y una generalización inmediata nos coloca en la hipótesis de que la causa del cambio brusco de la función de onda es todo aquel proceso físico que *permite* la obtención de algún tipo de información sobre la partícula. La ecuación de Schrödinger representa la otra cara de la moneda y corresponde a interacciones o procesos físicos en general que sigue una partícula (o un conjunto de ellas) tales que ,de hecho, no suponen la obtención de *información concreta* sobre la partícula. A pesar de esto, la ecuación de Schrödinger sigue teniendo un valor fundamental, ya que describe todos los posibles valores de energía de la partícula.

Podemos ver un argumento que muestra que la ecuación de Schrödinger no es ajena al problema de la medida señalado. Una función compleja arbitraria se puede expresar

en forma *Amplitud-Fase* $\psi(r,t) = |\psi|e^{i\theta}$. La correspondiente derivada parcial respecto al tiempo es

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{\partial |\psi|}{\partial t} e^{i\theta} + i \frac{\partial \theta}{\partial t} \psi$$

Recordando las modulaciones en amplitud y frecuencia de las ondas clásicas, podemos imponer a la ecuación anterior las condiciones de no modulación en amplitud: $\frac{\partial |\psi|}{\partial t} = 0$, y no modulación en frecuencia: $\frac{\partial \theta}{\partial t} = \omega = c.t.e \text{ real}$. La ecuación diferencial

correspondiente será
$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = i\omega\psi ; \omega c.t.e$$

y esta ecuación diferencial describiría funciones de onda que no transportan ningún tipo de información. Note el lector que el resultado es equivalente a la ecuación de valores propios del operador energía y que las funciones ψ reales no pueden cumplir la ecuación diferencial anterior; la función ψ *necesariamente* debe tener partes real y compleja si debe verificar la ecuación diferencial anterior. Si ponemos este resultado en un sistema con la ecuación de Schrödinger tenemos

$$\left. \begin{array}{l} \frac{\partial \psi}{\partial t} = i\omega\psi \\ \mathbf{H}\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \end{array} \right\} \Rightarrow \mathbf{H}\psi = -\hbar\omega\psi$$

es decir, obtenemos un resultado consistente con la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo que nos da los posibles valores de energía del sistema. En relación al no transporte de información de la función de onda, debemos recordar que en la teoría cuántica la función de onda es un campo matemático que no es medible directamente; como es el caso del campo eléctrico o magnético mediante la acción de fuerzas sobre cargas/corrientes de prueba.

Si las ondas de DeBroglie representan un estado cuántico, entonces la energía que aparecer en ellas, por medio de $\omega(k)$ debe ser la energía cinética de la partícula. No puede ser la energía total, suma de energía cinética y potencial. Esto es así por el principio de Heisenberg. En tanto que la onda de DeBroglie represente un estado cuántico con impulso mecánico determinado; la energía cinética también estará determinada por ser una función del impulso mecánico. Sin embargo la energía potencial depende de la posición de la partícula, como el caso del electrón en el átomo de hidrógeno, y según el principio de Heisenberg si conocemos exactamente el impulso mecánico no podemos conocer, ni siquiera en teoría, la posición de la partícula. Por la misma razón en situaciones en las que exista una energía bien definida, como el caso de un electrón en un átomo estable, las componentes cinética y potencial de esta energía no pueden conocerse exactamente y debemos aceptar la existencia de ciertas amplitudes $(\Delta k, \Delta r)$ para el impulso mecánico y la posición de la partícula. La necesidad de la amplitud Δk nos lleva necesariamente al paquete de ondas, pero en el caso del electrón atómico sometido a un potencial *no es un paquete de ondas de DeBroglie*. En todo caso el paquete de ondas nos lleva también a los valores medios del impulso mecánico y la posición de la partícula en contextos físicos en que la energía de la partícula está determinada.

En el párrafo anterior se habla de la energía del electrón en el átomo de hidrógeno. Sin embargo la energía no es una propiedad exclusiva de la partícula, sino que es una propiedad del sistema completo; y a riesgo de una violación del principio de conservación de la energía, cosa nunca observada, *es la energía del sistema completo la que se conserva*, lo que incluye la energía cinética del núcleo. Con esta perspectiva tenemos que la energía del sistema atómico aislado tiene un valor preciso y que una partícula del sistema, el núcleo, tiene una posición determinada correspondiente al origen de coordenadas y una velocidad nula. Evidentemente esto va en contra del principio de Heisenberg, pero también contra otro principio de conservación: el de la cantidad de movimiento en un sistema aislado, que también debemos suponer se verifica puntualmente en cada instante de tiempo. Solventamos la situación simplemente suponiendo que el núcleo también experimenta una amplitud en el impulso mecánico del mismo valor Δk que el electrón de modo que se pueda conservar la cantidad de movimiento puntualmente, pero dada la muy superior masa del núcleo respecto a la del electrón las amplitudes de velocidad y de posición del núcleo son mucho menores que las del electrón; lo que justifica la aproximación de un núcleo fijo en el origen de coordenadas.

Finalmente hemos visto que un paquete de ondas estadístico basado en las ondas de DeBroglie puede ser solución de la ecuación de Schrödinger. La inversa de esta afirmación es que toda solución de la ecuación de Schrödinger de cuadrado integrable admite una interpretación estadística, no necesariamente en forma de paquete de ondas de DeBroglie; lo que se considera un principio de la mecánica cuántica.

12-Hacia la segunda cuantización.

Los átomos con varios electrones también presentan espectros discretos de emisión y absorción similares al hidrógeno y esta evidencia experimental significa que el estado cuántico también existe en los sistemas de muchas partículas iguales. Otro caso de sistema de muchas partículas, fotones en este caso, es el campo de radiación de ondas electromagnéticas. Clásicamente todos los puntos de un medio afectado por una onda sufren una oscilación armónica. En el caso de los fotones el medio que oscila es el campo electromagnético, el cual se puede ver como una distribución de osciladores donde el campo resulta de algún modo dilatado y comprimido como si fuese un muelle. La cuantización del campo electromagnético es un postulado introducido por Einstein en el contexto del efecto foto-eléctrico. Se conoce por segunda cuantización el desarrollo de la mecánica cuántica encaminado al estudio de sistemas de varias partículas. Es de esperar que la mecánica cuántica ofrezca alguna herramienta teórica para estudiar los sistemas de varias partículas iguales, y a partir de la sección anterior sobre el oscilador armónico podemos desarrollar algunos conceptos en este sentido.

A partir de los operadores de escalera \mathbf{R}_{\pm} podemos definir los operadores \mathbf{N}_{\pm} de esta manera

$$\mathbf{N}_{+} = \alpha_{+} \frac{\mathbf{R}_{+}}{\sqrt{\hbar\omega}}; \quad \mathbf{N}_{-} = \alpha_{-} \frac{\mathbf{R}_{-}}{\sqrt{\hbar\omega}} \Rightarrow [\mathbf{N}_{-}, \mathbf{N}_{+}] = \alpha_{+}\alpha_{-}$$

donde α_{\pm} son valores constantes. Elegimos estos valores de modo que satisfagan las siguientes condiciones

$$\left. \begin{array}{l} \mathbf{N}_+ = \mathbf{N}_-^* \Rightarrow \alpha_+ = (\alpha_-)^* \\ [\mathbf{N}_-, \mathbf{N}_+] = 1 \Rightarrow \alpha_+ \alpha_- = 1 \end{array} \right\} \Rightarrow \alpha_+ = e^{i\theta}, \alpha_- = e^{-i\theta}$$

es decir, \mathbf{N}_\pm son operadores conjugados y su conmutador es la unidad. El valor del argumento θ es arbitrario. Vamos a abstraer estos resultados para un operador \mathbf{N} y su conjugado \mathbf{N}^* y recordando el álgebra de conmutadores tenemos

$$[\mathbf{A}, \mathbf{BC}] = [\mathbf{A}, \mathbf{B}]\mathbf{C} + \mathbf{B}[\mathbf{A}, \mathbf{C}] ; [\mathbf{N}, \mathbf{N}^*] = 1$$

a partir de estas relaciones vamos a analizar las propiedades de conmutación del operador $\mathbf{N}^* \mathbf{N}$ del siguiente modo

$$[\mathbf{N}, \mathbf{N}^* \mathbf{N}] = \left\{ \begin{array}{l} \mathbf{N}(\mathbf{N}^* \mathbf{N}) - (\mathbf{N}^* \mathbf{N})\mathbf{N} \\ [\mathbf{N}, \mathbf{N}^*]\mathbf{N} + \mathbf{N}^*[\mathbf{N}, \mathbf{N}] = \mathbf{N} \end{array} \right\} \Rightarrow (\mathbf{N}^* \mathbf{N})\mathbf{N} = \mathbf{N}(\mathbf{N}^* \mathbf{N}) - \mathbf{N} = \mathbf{N}(\mathbf{N}^* \mathbf{N} - 1) \quad (d)$$

$$[\mathbf{N}^*, \mathbf{N}^* \mathbf{N}] = \left\{ \begin{array}{l} \mathbf{N}^*(\mathbf{N}^* \mathbf{N}) - (\mathbf{N}^* \mathbf{N})\mathbf{N}^* \\ [\mathbf{N}^*, \mathbf{N}^*]\mathbf{N} + \mathbf{N}^*[\mathbf{N}^*, \mathbf{N}] = -\mathbf{N}^* \end{array} \right\} \Rightarrow (\mathbf{N}^* \mathbf{N})\mathbf{N}^* = \mathbf{N}^*(\mathbf{N}^* \mathbf{N}) + \mathbf{N}^* = \mathbf{N}^*(\mathbf{N}^* \mathbf{N} + 1) \quad (c)$$

Imaginemos que ψ es un estado cuántico propio del operador $\mathbf{N}^* \mathbf{N}$ con autovalor n . Entonces las relaciones anteriores nos llevan a lo siguiente

$$(\mathbf{N}^* \mathbf{N})\psi = n\psi \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} (\mathbf{N}^* \mathbf{N})\mathbf{N}\psi = \mathbf{N}(\mathbf{N}^* \mathbf{N} - 1)\psi = (n-1)\mathbf{N}\psi \\ (\mathbf{N}^* \mathbf{N})\mathbf{N}^*\psi = \mathbf{N}^*(\mathbf{N}^* \mathbf{N} + 1)\psi = (n+1)\mathbf{N}^*\psi \end{array} \right.$$

es decir, $\mathbf{N}\psi$ es también un estado propio de $\mathbf{N}^* \mathbf{N}$ pero con un autovalor $n-1$ y $\mathbf{N}^*\psi$ es también un estado propio de $\mathbf{N}^* \mathbf{N}$ pero con un autovalor $n+1$. Veamos que pasa ahora con $\mathbf{N}^2\psi$ y $(\mathbf{N}^*)^2\psi$ de esta forma utilizando asociatividad de operadores y resultados anteriores

$$\mathbf{N}((\mathbf{N}^* \mathbf{N})\mathbf{N}\psi) = \left\{ \begin{array}{l} \mathbf{N}(\mathbf{N}(\mathbf{N}^* \mathbf{N} - 1)\psi) = \mathbf{N}((n-1)\mathbf{N}\psi) = (n-1)\mathbf{N}^2\psi \\ (\mathbf{N}\mathbf{N}^*)\mathbf{N}^2\psi = (1 + \mathbf{N}^* \mathbf{N})\mathbf{N}^2\psi \end{array} \right\} \Rightarrow (1 + \mathbf{N}^* \mathbf{N})\mathbf{N}^2\psi = (n-1)\mathbf{N}^2\psi \Rightarrow$$

$$(\mathbf{N}^* \mathbf{N})\mathbf{N}^2\psi = (n-2)\mathbf{N}^2\psi$$

$$\mathbf{N}^*((\mathbf{N}^* \mathbf{N})\mathbf{N}^*\psi) = \left\{ \begin{array}{l} \mathbf{N}^*(\mathbf{N}^*(\mathbf{N}^* \mathbf{N} + 1)\psi) = \mathbf{N}^*((n+1)\mathbf{N}^*\psi) = (n+1)(\mathbf{N}^*)^2\psi \\ \mathbf{N}^*((\mathbf{N}\mathbf{N}^* - 1)\mathbf{N}^*\psi) = (\mathbf{N}^* \mathbf{N} - 1)(\mathbf{N}^*)^2\psi \end{array} \right\} \Rightarrow (\mathbf{N}^* \mathbf{N} - 1)(\mathbf{N}^*)^2\psi = (n+1)(\mathbf{N}^*)^2\psi \Rightarrow$$

$$(\mathbf{N}^* \mathbf{N})(\mathbf{N}^*)^2\psi = (n+2)(\mathbf{N}^*)^2\psi$$

es decir, $\mathbf{N}^2\psi$ es también un estado propio de $\mathbf{N}^* \mathbf{N}$ pero con un autovalor $n-2$ y $(\mathbf{N}^*)^2\psi$ es también un estado propio de $\mathbf{N}^* \mathbf{N}$ pero con un autovalor $n+2$. El lector puede comprobar por inducción que se verifica para cualquier valor natural k

$$(\mathbf{N}^* \mathbf{N})\mathbf{N}^k\psi = (n-k)\mathbf{N}^k\psi ; (\mathbf{N}^* \mathbf{N})(\mathbf{N}^*)^k\psi = (n+k)(\mathbf{N}^*)^k\psi$$

Por tanto podemos interpretar físicamente el operador $\mathbf{N}^* \mathbf{N}$ como el número de cuantos del sistema, el operador \mathbf{N} como eliminación de un cuanto en su estado (partícula-estado) y el operador \mathbf{N}^* como creación de un cuanto en su estado.

En el caso de los sistemas de varias partículas de la 2ª cuantización también existen operadores similares a estos, pero hay diferencias. En el caso del oscilador armónico existe un solo operador de creación y uno solo de eliminación válido para todos los estados, pero en segunda cuantización existe un operador de creación y uno de destrucción distinto y específico de cada estado del cuanto o partícula. El producto de ambos operadores representa el número de partículas de dicho estado. Si en un átomo polieletrónico un electrón cambia de estado, en términos de operadores se destruye la partícula-estado inicial, se crea la partícula-estado final, disminuye en 1 la ocupación del estado inicial y aumenta en 1 la ocupación del estado final. El contexto matemático de la segunda cuantización es el espacio de Hilbert y necesita un nivel matemático superior. Todo lo expuesto en este trabajo y otros aspectos como la *teoría de la medida* o la suma de momentos angulares en mecánica cuántica admite una interpretación determinada en el álgebra del espacio de Hilbert.

13-Notas finales.

En los procesos fotoeléctricos hay una absorción/emisión brusca de cierta cantidad de energía/impulso electromagnético. Si el electrón y el fotón son partículas fundamentales, no podemos suponer ningún tipo de proceso interno local del electrón/fotón que provoque el efecto fotoeléctrico. Esto equivale a decir que la causa del efecto fotoeléctrico no es local al fotón o el electrón. El lector debe notar que según la mecánica cuántica la interacción fotoeléctrica es *no-local* y *probabilística*. En efecto la absorción/emisión de un solo fotón afecta simultáneamente a toda la extensión de la onda cuántica dual asociada; y en el caso del fotón esta onda es la onda electromagnética clásica. No existe en este caso un proceso similar al descrito en el principio de Huygens, que se inicie en el lugar de interacción y se propague al resto de la onda modificándola; esto hace que la descripción de la interacción deba ser básicamente probabilista. Tomemos el caso de una corriente de fotones se mueve en un medio en el que pueden ser absorbidos o dispersados. Inicialmente la corriente cuenta con N fotones y en un tramo Δl recorrido por la corriente se habrán producido $-\Delta N$ interacciones, ya que ΔN es negativo pues el número de partículas de la corriente disminuye. La probabilidad de interacción corresponde al cociente casos favorables/casos posibles, y es proporcional a la longitud del tramo recorrido

$$\frac{\Delta N}{N} = -\mu \Delta l \Rightarrow N = N_0 e^{-\mu l}$$

el factor μ depende del material específico y de la frecuencia de los fotones, y está relacionado directamente con la *sección eficaz*. En efecto basta expresar el exponente μl en función de la densidad del material ρ y la masa de un átomo del material atravesado. La masa del átomo equivale a la masa atómica A correspondiente dividida por el número de Avogadro N_A

$$\mu \Delta l = \left(\frac{\mu \cdot A}{\rho \cdot N_A} \right) \frac{N_A}{A} \rho \Delta l ; \mu_a = \frac{\mu \cdot A}{\rho \cdot N_A}$$

el factor fuera del paréntesis equivale al espesor en átomos correspondiente a un prisma de base 1 metro cuadrado y altura Δl ; el término entre paréntesis tiene unidades de superficie y corresponde a la *sección eficaz macroscópica atómica del material* μ_a . Se puede analizar en dos sumandos $\mu_a = \sigma_a + \tau_a$ donde σ_a corresponde a

procesos de dispersión por un átomo y τ_a a procesos de absorción por un átomo. Estos valores están medidos para muchos materiales y también pueden ser calculados teóricamente. En materiales con varios tipos de átomos la sección eficaz efectiva es la correspondiente suma de las secciones eficaces de cada átomo.

Existe una conocida experiencia, habitual en museos de la ciencia, en que un imán oscilando en el extremo de un péndulo es atraído por otros tres imanes cercanos fijos al suelo y separados cierta distancia entre ellos. Inicialmente, en reposo y desde cierto punto, dejamos libre el péndulo que empieza a oscilar afectado por la gravedad y los otros tres centros de fuerza y vamos haciendo la lista de los imanes a los que se va acercando en su movimiento durante un tiempo suficientemente largo. Con esta información paramos el péndulo, volvemos a repetir el proceso con las mismas condiciones iniciales y hacemos la correspondiente lista de imanes cercano. Si comparamos finalmente las dos listas veremos que a partir de cierta anotación las listas difieren. La explicación clásica del fenómeno es que los sistemas clásicos son tales que variaciones ínfimas y no medibles en las condiciones iniciales, o en cualquier otro momento, acaban modificando el comportamiento macroscópico final del sistema. *H. Poincaré* fue capaz de demostrar este fenómeno en el problema de los tres cuerpos : Pese a conservarse la energía, el impulso mecánico y el impulso angular, un sistema aislado de tres masas esféricas iguales afectadas por la gravedad Newtoniana no tienen trayectorias predecibles en física clásica. En este sentido podemos decir que el “mundo clásico”, es caótico.

La probabilidad cuántica está relacionada con el proceso de medida, lo que equivale a decir con cualquier proceso que suponga una interacción. Sin embargo esto no equivale a decir que el “mundo cuántico” sea esencialmente caótico. El modelo de Borh del átomo de hidrogeno se basa en un sistema clásico no caótico y predice correctamente un conjunto de estados energéticos del electrón en el átomo de hidrógeno. Si ahora pasamos a átomos con varios electrones, resulta que los datos experimentales de los espectros de transiciones internas (rayos X) se pueden ajustar fácilmente al modelo de Borh introduciendo la idea de apantallamiento de capas electrónicas, esto representa en efecto la *Ley de Moseley*. En cambio un planteamiento clásico nos llevaría directamente al comportamiento caótico del sistema de electrones, nada que ver con las capas electrónicas y el apantallamiento.

Un modelo físico, por definición, utiliza leyes físicas conocidas y capta aspectos relevantes del sistema que estudia para resolver cierto problema. En el caso del modelo de Borh las leyes son las de la mecánica clásica y los aspectos relevantes son la estructura del átomo (núcleo + electrón) y la cuantización del momento angular. Pero visto el inesperado éxito del modelo de Borh en átomos con varios electrones podemos pensar que hay otro aspecto relevante en el modelo : el carácter sencillo y no caótico del sistema clásico de referencia. Otro modelo clásico de referencia en mecánica cuántica es el oscilador armónico o muelle; también uno de los sistemas clásicos mas sencillos y no caóticos. La probabilidad de la mecánica cuántica no es el resultado de un comportamiento caótico a un nivel sub-cuántico. Recordemos la difracción de electrones al atravesar la doble rendija. No podemos predecir donde impactará cada electrón, pero si podemos predecir donde *no* impactará; y esto es inconsistente con un comportamiento caótico. Las capas electrónicas tampoco son

consistentes con comportamientos caóticos de los electrones, mas bien son señales de algún tipo de orden preciso y riguroso al que no estamos habituados en el “mundo clásico” : un orden que, como nos dice el principio de Heisenberg, no incluye la idea *intuitiva*, tan querida en física clásica, de trayectoria de una partícula. En efecto, como el propio Newton observó, el método de la mecánica clásica consiste en “*conocer los movimientos por las fuerzas y las fuerzas por los movimientos*”. Conocer los movimientos por las fuerzas es la parte matemática y equivale a resolver una ecuación diferencial basada en la 2ª Ley de Newton. Conocer las fuerzas por los movimientos es la parte intuitiva que aprovecha el hecho de que a partir de nuestra experiencia somos capaces de predecir aspectos del movimiento y trayectoria de cuerpos físicos. Esto es lo que hacemos cuando asignamos una trayectoria rectilínea y una velocidad creciente al centro de masas de un paquete que cae en contacto por un plano inclinado.

La singularidad de la mecánica cuántica estriba en que, en un nivel fundamental de principios básicos, necesita tanto de comportamientos deterministas y locales como indeterministas (probabilistas) y no locales. En la física clásica el comportamiento caótico es el resultado de la complejidad de los sistemas de muchas partículas, pero las leyes básicas son deterministas, no probabilistas. En mecánica cuántica tenemos por un lado la ecuación de Schrödinger que es un ejemplo de determinismo, como el lector ha podido comprobar en el cálculo de los niveles energéticos del átomo de Hidrógeno. Por otro lado tenemos el principio de incertidumbre de Heisenberg relacionado con las interacciones de las partículas y los procesos de medida. El concepto de dualidad onda/partícula pretende jugar un papel intuitivo, como los conceptos de onda y partícula en física clásica, que en realidad no tiene.

Las consecuencias de una naturaleza física con una base dual determinista/indeterminista, local/no-local tal vez se entienda con una analogía moral : es como si Dios fuese a la vez bueno y malo. Esto es algo contradictorio e incomprensible hasta que pensamos que los conceptos de bueno y malo , sin necesidad de negarlos, tienen un fuerte carácter relativo dependiendo del individuo y de la situación concreta. Valga esta analogía para mostrar que la mecánica cuántica necesita para su estudio de una dosis de flexibilidad mental y de un fuerte apoyo experimental.

Rayos Catódicos.

La limpieza intelectual mas básica exige mencionar a los *rayos catódicos* y *la emisión termoiónica*. Durante casi un siglo, desde su descubrimiento a mediados del siglo XIX hasta mediados del siglo XX se desarrollo la primera tecnología electrónica en base a la física de los rayos catódicos. Los rayos catódicos están en la base de innumerables descubrimientos físicos y técnicos: Radiación de frenado y generación de Rayos X, Difracción de Electrones en Cristales, Tubo de rayos catódicos empleado en osciloscopios o pantallas de televisión fosforescentes, Primeros dispositivos electrónicos amplificadores de señal.....

El principio físico de la emisión de rayos catódicos es el principio de conservación de la energía. Si un metal en condiciones normales se calienta a temperaturas lo

suficientemente altas, parte de sus electrones libres pueden adquirir una energía cinética suficiente para salvar el trabajo de extracción del metal, una situación análoga al caso del efecto fotoeléctrico. Si el calentamiento del metal se debe al paso de una corriente eléctrica y a la resistencia propia del metal, la emisión de electrones no supone que el metal quede cargado positivamente. En realidad las baterías suministran la energía suficiente para compensar la pérdida de electrones, pero los dispositivos de rayos catódicos deben diseñarse de modo que los electrones emitidos retornen de algún modo al circuito de la batería. De hecho las zonas de emisión de rayos catódicos resultan estar cargadas negativamente y tienen un campo eléctrico perpendicular a la superficie del metal emisor que efectivamente tiende a expulsar los electrones que consiguen superar el trabajo de extracción. Este campo, perpendicular a su superficie, es el esperable para un conductor cargado. Esta situación hace que los electrones emitidos se muevan en línea recta, al menos si se mueven en el vacío y no interactúan con las moléculas de aire. Los electrones emitidos se mueven como rayos, los rayos catódicos. Si es el caso que interactúan con el aire u otros gases pueden ionizar sus moléculas dejándolas con carga positiva; y dado que existe un campo eléctrico estos iones serán atraídos hacia el metal emisor, lo que puede provocar daños químicos de modo que el rendimiento de emisión de electrones disminuya sensiblemente. De ahí que la tecnología de rayos catódicos sea una tecnología de tubos de vacío. Una vez emitidos los rayos catódicos pueden ser afectados por un campo magnético, lo que provoca una curvatura en su trayectoria; curvatura que dependerá de la velocidad de cada electrón. Este hecho permite seleccionar rayos catódicos no solo con una dirección bien determinada, sino también con una velocidad muy precisa; algo importante en el experimento de la doble rendija con electrones.

El trabajo extra de las baterías que se ha mencionado, inteligentemente aprovechado, puede utilizarse para amplificar señales eléctricas como las ondas de radio. Pueden diseñarse dispositivos que presenten una *resistencia eléctrica controlada por una consigna de voltaje*. Si enfrente del emisor de rayos catódicos colocamos un electrodo que pueda absorber los rayos catódicos (y cerrar el circuito con la batería), la corriente que circula por este electrodo depende fuertemente del potencial de dicho electrodo. Si el potencial es negativo repele los electrones y no hay corriente en el circuito de dicho electrodo. Esto es equivalente a una resistencia infinita. Si el potencial es positivo los electrones son atraídos y hay corriente en el circuito del electrodo. Pero hay más, la corriente por el circuito del electrodo aumenta con la positividad de dicho electrodo no linealmente, sino exponencialmente. He aquí la capacidad de amplificación del dispositivo.

14-Apéndice Matemático

Cálculo del conmutador $[\mathbf{L}_x, \mathbf{L}_y]$ en cartesianas

$$\frac{\mathbf{L}}{-i\hbar} = \begin{pmatrix} 0 & -z & y \\ z & 0 & -x \\ -y & x & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \partial_x \\ \partial_y \\ \partial_z \end{pmatrix} = (y\partial_z - z\partial_y, z\partial_x - x\partial_z, x\partial_y - y\partial_x)$$

$$-\frac{1}{\hbar^2} [\mathbf{L}_x, \mathbf{L}_y] = (y\partial_z - z\partial_y)(z\partial_x - x\partial_z) - (z\partial_x - x\partial_z)(y\partial_z - z\partial_y) = y\partial_z(z\partial_x) - yx\partial_z^2 - z^2\partial_{yx} + zx\partial_{yz} - zy\partial_{xz} + z^2\partial_{xy} + xy\partial_z^2 - x\partial_z(z\partial_y) =$$

$$y\partial_z(z\partial_x) + zx\partial_{yz} - zy\partial_{xz} - x\partial_z(z\partial_y) = y\partial_x - x\partial_y = \frac{\mathbf{L}_z}{i\hbar} \Rightarrow$$

$$[\mathbf{L}_x, \mathbf{L}_y] = i\hbar \mathbf{L}_z$$

Cálculo del conmutador $[\mathbf{L}_x, \mathbf{L}_y]$ en esféricas

$$\frac{1}{i\hbar} [L_x, L_y] = \frac{1}{i\hbar} (L_x L_y - L_y L_x) = \left(\sin(\phi)\partial_\theta + \cos(\phi)\frac{\partial_\phi}{\tan(\theta)} \right) \left(\sin(\phi)\frac{\partial_\phi}{\tan(\theta)} - \cos(\phi)\partial_\theta \right) - \left(\sin(\phi)\frac{\partial_\phi}{\tan(\theta)} - \cos(\phi)\partial_\theta \right) \left(\sin(\phi)\partial_\theta + \cos(\phi)\frac{\partial_\phi}{\tan(\theta)} \right) =$$

$$\sin^2(\phi)\partial_\theta \left(\frac{\partial_\phi}{\tan(\theta)} \right) - \sin(\phi)\cos(\phi)\partial_\theta^2 + \cos(\phi)\frac{\partial_\phi}{\tan^2(\theta)} (\sin(\phi)\partial_\phi) - \cos(\phi)\frac{\partial_\phi}{\tan(\theta)} (\cos(\phi)\partial_\theta) -$$

$$\sin(\phi)\frac{\partial_\phi}{\tan(\theta)} (\sin(\phi)\partial_\theta) - \sin(\phi)\frac{\partial_\phi}{\tan^2(\theta)} (\cos(\phi)\partial_\phi) + \cos(\phi)\sin(\phi)\partial_\theta^2 + \cos^2(\phi)\partial_\theta \left(\frac{\partial_\phi}{\tan(\theta)} \right) =$$

$$\left\{ \partial_\theta \left(\frac{\partial_\phi}{\tan(\theta)} \right) - \cos(\phi)\frac{\partial_\phi}{\tan(\theta)} (\cos(\phi)\partial_\theta) - \sin(\phi)\frac{\partial_\phi}{\tan(\theta)} (\sin(\phi)\partial_\theta) \right\} + \left\{ \cos(\phi)\frac{\partial_\phi}{\tan^2(\theta)} (\sin(\phi)\partial_\phi) - \sin(\phi)\frac{\partial_\phi}{\tan^2(\theta)} (\cos(\phi)\partial_\phi) \right\} =$$

$$\left\{ -\frac{\partial_\phi}{\sin^2(\phi)} \right\} + \left\{ \frac{\partial_\phi}{\tan^2(\theta)} \right\} = -\partial_\phi \Rightarrow [L_x, L_y] = i\hbar L_z$$

Cálculo conmutadores de \mathbf{L}^2

$$[\mathbf{L}_z, \mathbf{L}^2] = [\mathbf{L}_z, \mathbf{L}_x^2 + \mathbf{L}_y^2 + \mathbf{L}_z^2] = [\mathbf{L}_z, \mathbf{L}_x^2] + [\mathbf{L}_z, \mathbf{L}_y^2] + [\mathbf{L}_z, \mathbf{L}_z^2] = [\mathbf{L}_z, \mathbf{L}_x]\mathbf{L}_x + \mathbf{L}_x[\mathbf{L}_z, \mathbf{L}_x] + [\mathbf{L}_z, \mathbf{L}_y]\mathbf{L}_y + \mathbf{L}_y[\mathbf{L}_z, \mathbf{L}_y] + 0 =$$

$$i\hbar(\mathbf{L}_y\mathbf{L}_x + \mathbf{L}_x\mathbf{L}_y - \mathbf{L}_x\mathbf{L}_y - \mathbf{L}_y\mathbf{L}_x) = 0$$

$$[\mathbf{L}_z, \mathbf{L}^2] = [\mathbf{L}_y, \mathbf{L}^2] = [\mathbf{L}_x, \mathbf{L}^2] = 0$$

Fórmula recursiva para los polinomios de Legendre

Según se presenta en [2] tenemos para los polinomios de Legendre

$$(r^2 + R^2 - 2Rrx)^{-1/2} = \frac{1}{r} \sum_{l=0}^{\infty} P_l(x) \left(\frac{R}{r} \right)^l ; \quad x = \cos(\theta)$$

derivando respecto de la variable R tenemos

$$-\frac{2R-2rx}{2} (r^2 + R^2 - 2Rrx)^{-3/2} = \frac{1}{r} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{l}{R} P_l(x) \left(\frac{R}{r} \right)^l \Rightarrow (rx - R) (r^2 + R^2 - 2Rrx)^{-1/2} = (r^2 + R^2 - 2Rrx) \frac{1}{r} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{l}{R} P_l(x) \left(\frac{R}{r} \right)^l$$

$$(rx - R) \sum_{l=0}^{\infty} r^{-l} P_l(x) R^l = (r^2 + R^2 - 2Rrx) \sum_{l=0}^{\infty} l r^{-l} P_l(x) R^{l-1}$$

debemos ahora igualar los términos correspondientes a la misma potencia de R , lo que nos dará la fórmula recursiva para los polinomios de Legendre

$$\begin{aligned}
 xr^{-l+1}P_l(x)R^l - r^{-l}P_l(x)R^{l+1} &= lr^{-l+2}P_l(x)R^{l-1} + lr^{-l}P_l(x)R^{l+1} - 2xlr^{-l+1}P_l(x)R^l \\
 &\text{potencia } R^{l+1} \rightarrow l \text{ y potencia } R^{l-1} \rightarrow l \Rightarrow \\
 xr^{-l+1}P_l(x)R^l - r^{-l+1}P_{l-1}(x)R^l &= (l+1)r^{-l+1}P_{l+1}(x)R^l + (l-1)r^{-l+1}P_{l-1}(x)R^l - 2xlr^{-l+1}P_l(x)R^l \\
 (l+1)P_{l+1}(x) &= (2l+1)xP_l(x) - lP_{l-1}(x) ; P_0(x)=1, P_1(x)=x
 \end{aligned}$$

Solución de la parte radial de la ecuación de Schrödinger para el átomo de Hidrógeno.

La parte radial encontrada es esta

$$\begin{aligned}
 \frac{d^2u}{dr^2} + \left(\frac{2m}{\hbar^2}(E - V(r)) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) u &= 0 ; k^2 = -\frac{2mE}{\hbar^2}, \beta = \frac{2mZe^2}{4\pi\epsilon\hbar^2} \\
 \frac{d^2u}{dr^2} + \left(-k^2 + \frac{\beta}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) u &= 0
 \end{aligned}$$

Introducimos primero una función $u(r)$ en forma de producto de una serie infinita por la parte asintótica calculada

$$\begin{aligned}
 u(r) = \left(\sum_{n=0}^{\infty} a_n r^n \right) e^{-kr} &\Rightarrow \begin{cases} \frac{du}{dr} = \left(\sum_{n=1}^{\infty} n a_n r^{n-1} \right) e^{-kr} - k \left(\sum_{n=0}^{\infty} a_n r^n \right) e^{-kr} \\ \frac{d^2u}{dr^2} = \left(\sum_{n=2}^{\infty} n(n-1) a_n r^{n-2} \right) e^{-kr} - 2k \left(\sum_{n=1}^{\infty} n a_n r^{n-1} \right) e^{-kr} + k^2 \left(\sum_{n=0}^{\infty} a_n r^n \right) e^{-kr} \end{cases} \\
 \left(\sum_{n=2}^{\infty} n(n-1) a_n r^{n-2} \right) e^{-kr} - 2k \left(\sum_{n=1}^{\infty} n a_n r^{n-1} \right) e^{-kr} + k^2 \left(\sum_{n=0}^{\infty} a_n r^n \right) e^{-kr} + \left(-k^2 + \frac{\beta}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) \left(\sum_{n=0}^{\infty} a_n r^n \right) e^{-kr} &= 0 \Rightarrow \\
 \left(\sum_{n=2}^{\infty} n(n-1) a_n r^{n-2} \right) - 2k \left(\sum_{n=1}^{\infty} n a_n r^{n-1} \right) + \beta \left(\sum_{n=0}^{\infty} a_n r^{n-1} \right) - l(l+1) \left(\sum_{n=0}^{\infty} a_n r^{n-2} \right) &= 0
 \end{aligned}$$

separamos la expresión anterior en dos partes, una con potencias de r positivas o nulas y otra con potencias negativas. Reajustamos los correspondientes índices de los sumatorios para utilizar un solo índice

$$\begin{aligned}
 \left(\sum_{n=1}^{\infty} n(n+1) a_{n+1} r^{n-1} \right) - 2k \left(\sum_{n=1}^{\infty} n a_n r^{n-1} \right) + \beta \left(\sum_{n=1}^{\infty} a_n r^{n-1} \right) + \beta a_0 r^{-1} - l(l+1) \left(\sum_{n=1}^{\infty} a_{n+1} r^{n-1} \right) - l(l+1) (a_0 r^{-2} + a_1 r^{-1}) &= 0 \Rightarrow \\
 \sum_{n=1}^{\infty} [n(n+1) a_{n+1} - 2k n a_n + \beta a_n - l(l+1) a_{n+1}] r^{n-1} - l(l+1) a_0 r^{-2} + [\beta a_0 - l(l+1) a_1] r^{-1} &= 0
 \end{aligned}$$

La anulación de los coeficientes de las potencias negativas indica que para r^{-2} : si $l \neq 0 \rightarrow a_0 = 0$ y para r^{-1} : si $l = 0 \rightarrow a_0 = 0$ y por tanto $a_0 = 0$ siempre. De modo que el resultado es

$$\begin{aligned}
 l(l+1) a_1 &= 0 ; n=1 \\
 a_{n+1} (n(n+1) - l(l+1)) &= a_n (2kn - \beta) ; n \geq 1
 \end{aligned}$$

Vemos que los coeficientes con $n \leq l$ resultan nulos : $a_n=0$; pero para $n=l$ es posible que a_{n+1} no se anule, rompiendo la cadena de coeficientes nulos para $n>l$. A partir de la fórmula de recurrencia y para valores $n \gg l, \beta$ la fórmula se convierte en

$$\frac{a_{n+1}}{a_n} \approx \frac{2k}{(n+1)} ; n \gg l, \beta$$

y podemos ver que esta relación entre coeficientes corresponde a la serie de Taylor en el punto $r=0$ de la exponencial $\exp(2kr)$

$$e^{2kr} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} (2kr)^n$$

lo cual conduce a un comportamiento asintótico divergente para $u(r)$ y también para $R(r)$, situación incompatible con la interpretación probabilista de la función de onda

$$\lim_{r \rightarrow \infty} u(r) \rightarrow e^{-kr} e^{2kr} = e^{kr} \rightarrow \infty ; \lim_{r \rightarrow \infty} R(r) = \frac{u(r)}{r} \rightarrow \frac{e^{kr}}{r} \rightarrow \infty$$

para evitar esto la fórmula de recurrencia de los coeficientes debe llegar a un valor nulo para alguno de los coeficientes $n_0 > l$ lo cual introducirá una nueva cadena de coeficientes nulos a partir de n_0+1 y transforma la serie infinita en un polinomio. Esto conduce a la fórmula para los niveles de energía del átomo hidrogenoide

$$(n_0 \equiv n) a_{n+1} = a_n \frac{2kn - \beta}{n(n+1) - l(l+1)} = 0 \Rightarrow 2kn - \beta = 0 \Rightarrow 4k^2 n^2 = \beta^2 \Rightarrow E = -\frac{m}{2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar} \right)^2 \frac{1}{n^2}$$

Del desarrollo hecho, podemos decir que el número de términos del polinomio asociado a $u(r)$ es igual a $n-l$ y las potencias de r van de $l+1$ a n .

$$u(r) = L_l^n(r) e^{-kr} = \left(\sum_{i=l+1}^{i=n} a_i r^i \right) e^{-kr}$$

De este modo para cada combinación (n,l) podemos introducir en la ecuación diferencial que abre esta sección la función $u(r)$ con los términos polinómicos adecuados y resolver el valor de los coeficientes de estos polinomios; determinando completamente la solución $u(r)$ para los valores (n,l) preestablecidos. La ecuación diferencial de los polinomios L_l^n debe ser

$$\frac{d^2}{dr^2} L_l^n(r) e^{-kr} + \left(-k^2 + \frac{\beta}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) L_l^n(r) e^{-kr} = 0 \Rightarrow \frac{d^2}{dr^2} L_l^n(r) - 2k \frac{d}{dr} L_l^n(r) + \left(\frac{\beta}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) L_l^n(r) = 0$$

Tomemos el caso $n_0=2$ y $l=0$, correspondiente a un orbital $2S$

$$L_0^2(r) = \sum_{i=1}^{i=2} a_i r^i = a_1 r + a_2 r^2 ; \frac{dL_0^2}{dr} = (a_1 + 2a_2 r) ; \frac{d^2 L_0^2}{dr^2} = 2a_2$$

$$2a_2 - 2k(a_1 + 2a_2 r) + \frac{\beta}{r}(a_1 r + a_2 r^2) = 2a_2 - 2k(a_1 + 2a_2 r) + (\beta a_1 + \beta a_2 r) = 0 \Rightarrow \begin{cases} 2a_2 + (\beta - 2k)a_1 = 0 \\ (\beta - 4k)a_2 = 0 \end{cases}$$

La segunda ecuación de la llave permite que $a_2 \neq 0$, ya que $\beta - 4k = 0$, y sustituyendo estos resultados en la primera ecuación tenemos

$$a_2 = -\frac{\beta}{4} a_1 \Rightarrow R_0^2(r) = \frac{L_0^2(r)}{r} \exp(-kr) = a_1 \left(1 - \frac{\beta}{4} r\right) \exp\left(-\frac{\beta r}{4}\right)$$

el valor a_1 debe ser el adecuado a la *normalización* de la función de onda completa, incluyendo la parte angular : $R_l^n(r) Y_l^m(\theta, \varphi)$.

Operadores clase T

La generalidad de resultados obtenidos sobre los operadores de momento angular, sobre todo \mathbf{J} , indican que estos operadores serán un componente relevante en muchos de los análisis de sistemas cuánticos. Por tanto resulta importante conocer las relaciones de conmutación de estos operadores con otros como son el operador posición \mathbf{X} y el operador momento lineal \mathbf{P} . En los cálculos que siguen utilizaremos coordenadas cartesianas y el símbolo σ_{mnl} introducido en la sección sobre el efecto Zeeman.

Conmutadores del tipo $[\mathbf{L}, \mathbf{X}]$ en coordenadas cartesianas

$$[\mathbf{L}_m, \mathbf{X}_n] \psi = -i\hbar \sigma_{mnl} \{ (x_n \partial_l - x_l \partial_n)(x_n \psi) - x_n (x_n \partial_l - x_l \partial_n) \psi \}$$

aplicando la derivación por partes del primer término de la llave

$$(x_n \partial_l - x_l \partial_n)(x_n \psi) = x_n (x_n \partial_l - x_l \partial_n)(\psi) + \psi (x_n \partial_l - x_l \partial_n)(x_n)$$

resultando

$$[\mathbf{L}_m, \mathbf{X}_n] \psi = i\hbar \sigma_{mnl} \mathbf{X}_l$$

Conmutadores del tipo $[\mathbf{L}, \mathbf{P}]$ en coordenadas cartesianas

$$[\mathbf{L}_m, \mathbf{P}_n] \psi = (-i\hbar)^2 \sigma_{mnl} \{ (x_n \partial_l - x_l \partial_n)(\partial_n \psi) - \partial_n (x_n \partial_l - x_l \partial_n) \psi \}$$

aplicando la derivación por partes en el segundo término de la llave

$$\partial_n (x_n \partial_l - x_l \partial_n) \psi = (x_n \partial_l - x_l \partial_n) \partial_n \psi + ((\partial_n x_n) \partial_l - (\partial_n x_l) \partial_n) \psi = (x_n \partial_l - x_l \partial_n) \partial_n \psi + \partial_l \psi$$

resulta

$$[\mathbf{L}_m, \mathbf{P}_n] \psi = -(-i\hbar)^2 \sigma_{mnl} \partial_l \psi = i\hbar \sigma_{mnl} \mathbf{P}_l$$

Por otro lado, los resultados previos del texto indican que también se cumple

$$[\mathbf{L}_m, \mathbf{L}_n] \psi = i\hbar \sigma_{mnl} \mathbf{L}_l$$

Tenemos por tanto una serie de operadores vectoriales, que identificaremos como clase por la letra \mathbf{T} , que se comportan de manera similar respecto al conmutador con los operadores de momento angular \mathbf{L}_m . Podemos comprobar rápidamente que la clase \mathbf{T} se comporta igual con los operadores \mathbf{J}_m de momento angular total

$$\mathbf{J}_m = \mathbf{L}_m + \mathbf{S}_m \Rightarrow [\mathbf{J}_m, \mathbf{T}_n] \psi = i\hbar \sigma_{mnl} \mathbf{T}_l$$

dado que las componentes del operador \mathbf{S} conmutan con los componentes analizados de la clase $\mathbf{T}(\mathbf{L}, \mathbf{P}, \mathbf{X})$: $[\mathbf{S}_m, \mathbf{T}_n] = 0$

Consideremos ahora el siguiente conmutador

$$[\mathbf{J}_m, {}^1\mathbf{T}_n {}^2\mathbf{T}_n] = [\mathbf{J}_m, {}^1\mathbf{T}_n] {}^2\mathbf{T}_n + {}^1\mathbf{T}_n [\mathbf{J}_m, {}^2\mathbf{T}_n] = i\hbar \sigma_{mnl} ({}^1\mathbf{T}_l {}^2\mathbf{T}_n + {}^1\mathbf{T}_n {}^2\mathbf{T}_l)$$

donde hemos aplicado la propiedad operacional $[\mathbf{A}, \mathbf{BC}] = [\mathbf{A}, \mathbf{B}]\mathbf{C} + \mathbf{C}[\mathbf{A}, \mathbf{B}]$ vista en la sección sobre sistemas de coordenadas en mecánica cuántica. Sumando el resultado anterior para todos los valores del índice n tenemos

$$\sum_n [\mathbf{J}_m, {}^1\mathbf{T}_n {}^2\mathbf{T}_n] = [\mathbf{J}_m, {}^1\mathbf{T} \cdot {}^2\mathbf{T}] = i\hbar \sum_n \sigma_{mnl} ({}^1\mathbf{T}_l {}^2\mathbf{T}_n + {}^1\mathbf{T}_n {}^2\mathbf{T}_l) = i\hbar (0 + {}^1\mathbf{T}_l {}^2\mathbf{T}_n + {}^1\mathbf{T}_n {}^2\mathbf{T}_l - {}^1\mathbf{T}_n {}^2\mathbf{T}_l - {}^1\mathbf{T}_l {}^2\mathbf{T}_n) = 0$$

en resumen, tenemos estos resultados para los operadores vectoriales clase T

$$\boxed{[\mathbf{J}_m, \mathbf{T}_n] = i\hbar \sigma_{mnl} \mathbf{T}_l ; [\mathbf{J}_m, {}^1\mathbf{T} \cdot {}^2\mathbf{T}] = 0; \mathbf{T} = \mathbf{r}, \mathbf{P}, \mathbf{L}, \mathbf{S}, \mathbf{J}, \dots}$$

Podemos introducir un operador escalera genérico en la clase T; $\mathbf{T}_+ = \mathbf{T}_x + i\mathbf{T}_y$. Veamos sus propiedades de conmutación con las componentes de \mathbf{J}

$$[\mathbf{J}_m, \mathbf{T}_+] = [\mathbf{J}_m, \mathbf{T}_x + i\mathbf{T}_y] = i\hbar (\sigma_{m1l} \mathbf{T}_l + i\sigma_{m2l} \mathbf{T}_l) \Rightarrow \begin{cases} (m=1); [\mathbf{J}_x, \mathbf{T}_+] = -\hbar \mathbf{T}_z \\ (m=2); [\mathbf{J}_y, \mathbf{T}_+] = -i\hbar \mathbf{T}_z \\ (m=3); [\mathbf{J}_z, \mathbf{T}_+] = i\hbar (\mathbf{T}_y - i\mathbf{T}_x) = \hbar \mathbf{T}_+ \end{cases}$$

El operador tipo escalera de \mathbf{J} será $\mathbf{J}_+ = \mathbf{J}_x + i\mathbf{J}_y$ y sus propiedades de conmutación con \mathbf{J}_z son

$$[\mathbf{J}_+, \mathbf{T}_z] = [\mathbf{J}_x, \mathbf{T}_z] + i[\mathbf{J}_y, \mathbf{T}_z] = i\hbar \sigma_{132} \mathbf{T}_y + i^2 \hbar \sigma_{231} \mathbf{T}_x = -i\hbar \mathbf{T}_y - \hbar \mathbf{T}_x \Rightarrow$$

$$[\mathbf{J}_+, \mathbf{T}_z] = -\hbar \mathbf{T}_+$$

Veamos el conmutador de \mathbf{J}^2 con \mathbf{T}_+

$$\left. \begin{aligned} [\mathbf{J} \cdot \mathbf{J}, \mathbf{T}_+] &= [\mathbf{J}_x^2, \mathbf{T}_+] + [\mathbf{J}_y^2, \mathbf{T}_+] + [\mathbf{J}_z^2, \mathbf{T}_+] \\ [\mathbf{J}_m^2, \mathbf{T}_+] &= [\mathbf{J}_m, \mathbf{T}_+] \mathbf{J}_m + \mathbf{J}_m [\mathbf{J}_m, \mathbf{T}_+] \end{aligned} \right\} \Rightarrow$$

$$[\mathbf{J} \cdot \mathbf{J}, \mathbf{T}_+] = -(\hbar \mathbf{T}_z \mathbf{J}_x + \hbar \mathbf{J}_x \mathbf{T}_z) - (i\hbar \mathbf{T}_z \mathbf{J}_y + i\hbar \mathbf{J}_y \mathbf{T}_z) + (\hbar \mathbf{T}_+ \mathbf{J}_z + \hbar \mathbf{J}_z \mathbf{T}_+) = -\hbar \mathbf{T}_z (\mathbf{J}_x + i\mathbf{J}_y) - \hbar (\mathbf{J}_x + i\mathbf{J}_y) \mathbf{T}_z + \hbar \mathbf{T}_+ \mathbf{J}_z + \hbar \mathbf{J}_z \mathbf{T}_+$$

aplicando los resultados sobre los conmutadores $[\mathbf{J}_+, \mathbf{T}_z]$, $[\mathbf{J}_z, \mathbf{T}_+]$ tenemos

$$[\mathbf{J} \cdot \mathbf{J}, \mathbf{T}_+] = -\hbar \mathbf{T}_z \mathbf{J}_+ - \hbar (\mathbf{J}_+ \mathbf{T}_z) + \hbar \mathbf{T}_+ \mathbf{J}_z + \hbar (\mathbf{J}_z \mathbf{T}_+) = -\hbar \mathbf{T}_z \mathbf{J}_+ - \hbar (-\hbar \mathbf{T}_+ + \mathbf{T}_z \mathbf{J}_+) + \hbar \mathbf{T}_+ \mathbf{J}_z + \hbar (\mathbf{T}_+ \mathbf{J}_z + \hbar \mathbf{T}_+) \Rightarrow$$

$$[\mathbf{J}^2, \mathbf{T}_+] = [\mathbf{J} \cdot \mathbf{J}, \mathbf{T}_+] = 2\hbar (\mathbf{T}_+ \mathbf{J}_z - \mathbf{T}_z \mathbf{J}_+) + 2\hbar^2 \mathbf{T}_+$$

Como comprobación, si se aplica este resultado a $\mathbf{T}_+ = \mathbf{L}_+ = \mathbf{L}_x + i\mathbf{L}_y$, $\mathbf{J}_z = \mathbf{L}_z + \mathbf{S}_z$ se obtiene el resultado correcto $[\mathbf{J}^2, \mathbf{L}_+] = 0$, una vez evaluando el conmutador $[\mathbf{S} \cdot \mathbf{L}, \mathbf{L}_+]$ procedente del cuadrado de \mathbf{J} ; pero para el resto de operadores de la clase T este conmutador no tiene por que anularse. Si aplicamos este conmutador a un estado cuántico con el máximo valor de su número cuántico m_j , es decir, $m_j = j$; estado que nombramos ψ_{jj} , el resultado anterior produce

$$\mathbf{J}^2 \mathbf{T}_+ \psi_{jj} = \mathbf{T}_+ \mathbf{J}^2 \psi_{jj} + 2\hbar(\mathbf{T}_+ \mathbf{J}_z - \mathbf{T}_z \mathbf{J}_+) \psi_{jj} + 2\hbar^2 \mathbf{T}_+ \psi_{jj} = j(j+1)\hbar^2 \mathbf{T}_+ \psi_{jj} + 2\hbar^2 j \mathbf{T}_+ \psi_{jj} + 2\hbar^2 \mathbf{T}_+ \psi_{jj} \Rightarrow$$

$$\mathbf{J}^2 \mathbf{T}_+ \psi_{jj} = (j+1)(j+2)\mathbf{T}_+ \psi_{jj}$$

donde se ha aplicado $\mathbf{J}_+ \psi_{jj}=0$ ya que m_j no puede aumentar. Por tanto $\mathbf{T}_+ \psi_{jj}$ es un nuevo estado cuántico con un valor del número cuántico j aumentado en 1. Además, utilizando el conmutador $[\mathbf{J}_z, \mathbf{T}_+] = \hbar \mathbf{T}_+$, vemos inmediatamente que $\mathbf{T}_+ \psi_{jj}$ es un estado con el número cuántico m aumentado en 1. En resumen, $\mathbf{T}_+ \psi_{jj}$ produce un resultado proporcional a un estado cuántico con un aumento simultáneo en una unidad de los números cuánticos m, j

$$\mathbf{T}_+ \psi_{j,j} = \psi_{j+1,j+1}$$

siendo \mathbf{T} un operador vectorial clase T, excepto \mathbf{L}, \mathbf{S} .

Ejemplos: átomo de hidrógeno y partícula libre.

Supongamos un estado cuántico en un estado $m=0, j=0$ y que solo dependa de la coordenada radial r : $\psi_{n00}(r)$ un ejemplo de esto son los estados S del electrón en el átomo de hidrógeno. Si le aplicamos el operador \mathbf{P}_+ tenemos, según la regla de la cadena de derivadas

$$\mathbf{P}_+ \psi_{n00}(r) = -i\hbar(\partial_x + i\partial_y) \psi_{n00}(r) = -i\hbar(x + iy) \frac{1}{r} \frac{d\psi_{n00}(r)}{dr} = -i\hbar \mathbf{X}_+ \left(\frac{1}{r} \frac{d\psi_{n00}(r)}{dr} \right)$$

aplicando otra vez \mathbf{P}_+ al resultado nos encontramos con el producto $\mathbf{P}_+ \mathbf{X}_+$ que resulta ser conmutativo

$$[\mathbf{P}_+, \mathbf{X}_+] \psi = -i\hbar[(\partial_x + i\partial_y)((x + iy)\psi) - (x + iy)(\partial_x + i\partial_y)\psi] = 0$$

lo que nos permite un cálculo sencillo de las siguientes iteraciones de \mathbf{P}_+

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_+^2 \psi_{n00}(r) &= -i\hbar \mathbf{P}_+ \mathbf{X}_+ \left(\frac{1}{r} \frac{d\psi_{n00}(r)}{dr} \right) = -i\hbar \mathbf{X}_+ \mathbf{P}_+ \left(\frac{1}{r} \frac{d\psi_{n00}(r)}{dr} \right) = (-i\hbar \mathbf{X}_+)^2 \left(\frac{1}{r} \frac{d\psi_{n00}(r)}{dr} \right) \Rightarrow \\ \mathbf{P}_+^l \psi_{n00}(r) &= (-i\hbar \mathbf{X}_+)^l \left(\frac{1}{r} \frac{d\psi_{n00}(r)}{dr} \right) \end{aligned}$$

el operador \mathbf{X}_+ actúa sobre una función de r que podemos llamar $f(r)$. Si expresamos \mathbf{X}_+ en coordenadas esféricas tenemos

$$\mathbf{X}_+ f(r) = (x + iy)f(r) = (r \sin(\theta) \cos(\phi) + ir \sin(\theta) \sin(\phi))f(r) = (\sin(\theta) \cos(\phi) + i \sin(\theta) \sin(\phi))(rf(r)) \Rightarrow$$

$$\mathbf{X}_+^l f(r) = (\sin(\theta) \cos(\phi) + i \sin(\theta) \sin(\phi))^l (r^l f(r)) = \sin^l(\theta) e^{il\phi} (r^l f(r))$$

sustituyendo este resultado en el anterior y continuando el razonamiento

$$\mathbf{P}_+^l \psi_{n00}(r) = (-i\hbar)^l \sin^l(\theta) e^{il\phi} r^l \left(\frac{1}{r} \frac{d\psi_{n00}(r)}{dr} \right) = \psi_{nl}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_{ll}(\theta, \phi) \Rightarrow$$

$$\begin{cases} R_{nl}(r) \propto r^l \left(\frac{1}{r} \frac{d\psi_{n00}(r)}{dr} \right) \\ Y_{ll}(\theta, \phi) \propto \sin^l(\theta) e^{il\phi} \end{cases}$$

encontramos términos proporcionales a las partes radial y angular de ψ_{nl} . El estado cuántico ψ_{nlm} genérico se obtienen a partir del ψ_{nl} aplicándole repetidamente el operador escalera L_- , que reduce en una unidad el número cuántico m

$$\psi_{nlm} = L_-^{l-m} \psi_{nl}$$

Podemos aplicar estas conclusiones directamente al caso de una *partícula libre* (potencial $V=0$). Dado que los operadores H , L^2 y L_z conmutan entre si, para un estado cuántico arbitrario ψ_{klm} y considerando la *fórmula de DeBroglie* $p=\hbar k$ tenemos

$$H\psi_{klm} = E_k \psi_{klm} ; E_k = \frac{p^2}{2m} = \frac{(\hbar k)^2}{2m} ; L^2 \psi_{klm} = l(l+1)\hbar^2 \psi_{klm} ; L_z \psi_{klm} = m\hbar \psi_{klm}$$

El estado cuántico para $l=0, m=0$ solo tiene parte radial en la ecuación de Schrödinger(H), cuyo valor se ha calculado en una sección previa del texto

$$\{haciendo u(r) = rR(r)\} \Rightarrow \frac{d^2u}{dr^2} + \left(\frac{2m}{\hbar^2} (E - V(r)) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) u = 0 ; l=0, V=0, E = \frac{(\hbar k)^2}{2m} \Rightarrow \frac{d^2u}{dr^2} + k^2u = 0$$

la solución general de esta ecuación es de la forma $u=A_0 \sin(kr+\phi_0)$ y obtenemos la única *solución libre de discontinuidades en todos los puntos* para la parte radial $R(r)$ así

$$u(r) = \frac{1}{k} \sin(kr) \Rightarrow R(r) = \psi_{k00} = \frac{\sin(kr)}{kr}$$

que resulta ser una función de cuadrado no integrable, lo cual representa de hecho una excepción a los postulados propuestos en la sección 2 y de hecho un nuevo tipo de estado cuántico en la teoría, atribuible al carácter *libre* de la partícula. Podemos representar la parte radial del estado cuántico genérico de una partícula libre como el conjunto de funciones

$$R_{kl}(r) \propto r^l \left(\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \right)^l \frac{\sin(kr)}{kr} ; \psi_{klm} = Y_{lm}(\theta, \phi) R_{kl}(r)$$

funciones que, a falta de una constante de proporcionalidad, corresponden a *funciones de Bessel esféricas*.

Normalización de los armónicos esféricos.

Una función de onda ψ normalizada es aquella con una integral de su módulo al cuadrado extendida a todo el espacio R^3 vale 1. En el caso de funciones de onda separadas en variables, la integral correspondiente también se puede separar

$$\left. \psi_{nml} = R_m^n(r) Y_m^l(\theta, \phi) \right\} \Rightarrow \left(\int_0^\infty R_m^{*n}(r) R_m^n(r) r^2 dr \right) \left(\int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_m^{*l}(\theta, \phi) Y_m^l(\theta, \phi) \sin(\theta) d\theta d\phi \right) = 1$$

Los operadores de escalera L_\pm que por aplicación recurrente nos han permitido deducir los armónicos esféricos no mantienen la normalización, es decir, si se aplican a una función de onda normalizada el resultado no está normalizado. En necesario

multiplicar a estos operadores por cierta valor $N(l,m)$ para que el resultado sea una función normalizada. Si a partir de ahora consideramos que las funciones de onda Y_m^l correspondientes a los armónicos esféricos son funciones normalizadas podemos escribir

$$\mathbf{L}_- Y_{m+1}^l = N_m^l Y_m^l ; \mathbf{L}_+ Y_m^l = N_m^l Y_{m+1}^l ; Y_m^{*l} = Y_{-m}^l$$

la última relación la hemos visto intuitivamente en el texto y la segunda relación es una hipótesis de simetría de los valores $N(l,m)$. Con estas premisas podemos calcular el valor $N(l,m)$ fácilmente mediante análisis de la siguiente expresión

$$\mathbf{L}_+ \mathbf{L}_- Y_{m+1}^l = \left\{ \begin{array}{l} N_m^l (\mathbf{L}_+ Y_m^l) = (N_m^l)^2 Y_{m+1}^{*l} \\ [\mathbf{L}^2 - \mathbf{L}_z^2 + \hbar \mathbf{L}_z] Y_{m+1}^l = \hbar^2 (l+m+1)(l-m) Y_{m+1}^l \end{array} \right\} \Rightarrow N_m^l = \hbar \sqrt{(l+m+1)(l-m)}$$

donde utilizamos la expresión encontrada en el texto para el producto $\mathbf{L}_+ \mathbf{L}_-$. Note el lector que el valor obtenido para $N(l,m)$ es un *número real*, tal como se espera para un coeficiente de normalización. Si partimos del armónico normalizado Y_l^l podemos encontrar el resto de armónicos aplicando sucesivamente el operador \mathbf{L}_- y ponderando el resultado con el correspondiente valor $N(l,m)$

$$\mathbf{L}_- Y_l^l = \hbar \sqrt{2l} Y_{l-1}^l \rightarrow \mathbf{L}_-^2 Y_l^l = \hbar^2 \sqrt{2l} \sqrt{(2l-1)2} Y_{l-2}^l \rightarrow \mathbf{L}_-^3 Y_l^l = \hbar^3 \sqrt{2l} \sqrt{(2l-1)2} \sqrt{(2l-2)3} Y_{l-3}^l \Rightarrow$$

$$\mathbf{L}_-^{l-m} Y_l^l = \hbar^{l-m} \sqrt{2l} \sqrt{(2l-1)2} \sqrt{(2l-2)3} \dots \sqrt{(l+m+1)(l-m)} Y_m^l = \hbar^{l-m} \sqrt{\frac{(2l)!}{(l+m)!}} (l-m)! Y_m^l$$

note el lector que la expresión solo tiene sentido para $-l \leq m \leq l$ ya que los factoriales $(l-m)!$, $(l+m)!$ tienen el límite $0! = 1$. De esta forma queda justificada la regla de $2l+1$ valores posibles para el número cuántico m .

Ahora solo queda obtener el armónico Y_l^l normalizado. Esto lo podemos conseguir con los resultados de la sección previa sobre partícula libre para este armónico

$$Y_l^l(\theta, \phi) = A \sin^l(\theta) e^{il\phi}$$

$$\left(Y_m^l, Y_m^{*l} \right) = \int_0^\infty \int_0^{2\pi} Y_m^{*l}(\theta, \phi) Y_m^l(\theta, \phi) \sin(\theta) d\theta d\phi \Rightarrow \left(Y_l^l, Y_l^l \right) = A^2 \left(\int_0^{2\pi} d\phi \right) \left(\int_0^\pi d\theta \sin^{2l}(\theta) \sin(\theta) \right) = 2\pi A^2 \int_0^\pi d\theta [1 - \cos^2(\theta)]^l \sin(\theta)$$

con el siguiente cambio de variable la integral queda transformada así

$$\left. \int_0^\pi d\theta [1 - \cos^2(\theta)]^l \sin(\theta) \right\} \Rightarrow \left(Y_l^l, Y_l^l \right) = 2\pi A^2 \int_{-1}^1 dx [1 - x^2]^l$$

$x = \cos(\theta)$

esta integral puede calcularse mediante la reiteración del método de integración por partes

$$\left. \begin{array}{l} \int_{-1}^1 dx [1 - x^2]^l \\ U = [1 - x^2]^l \\ dV = dx \end{array} \right\} \rightarrow \left. \begin{array}{l} 2l \int_{-1}^1 dx x^2 [1 - x^2]^{l-1} \\ U = [1 - x^2]^{l-1} \\ dV = x^2 dx \end{array} \right\} \rightarrow \left. \begin{array}{l} \frac{2^2 l(l-1)}{3} \int_{-1}^1 dx x^4 [1 - x^2]^{l-2} \\ U = [1 - x^2]^{l-2} \\ dV = x^4 dx \end{array} \right\} \dots \rightarrow \left. \begin{array}{l} \frac{2^l l!}{3 \times 5 \times \dots \times (2l-1)} \int_{-1}^1 dx x^{2l} \\ U = [1 - x^2]^0 \\ dV = x^{2l} dx \end{array} \right\} \Rightarrow$$

$$\int_{-1}^1 dx [1-x^2]^l = \frac{2^l l!}{3 \times 5 \times \dots \times (2l-1)} \int_{-1}^1 dx x^{2l} = \frac{2^l l!}{3 \times 5 \times \dots \times (2l-1)} \frac{2}{2l+1}$$

el producto de impares equivale a

$$3 \times 5 \times \dots \times (2l-1) \times (2l+1) = \frac{(2l+1)!}{2 \times 4 \times 6 \dots \times (2l)} = \frac{(2l+1)!}{2^l l!}$$

lo que produce la siguiente fórmula para el armónico normalizado Y_l^m

$$(Y_l^l; Y_l^{*l}) = 2\pi A^2 \int_{-1}^1 dx [1-x^2]^l = (2^l l!)^2 \frac{2}{(2l+1)!} 2\pi A^2 = 1 \Rightarrow Y_l^l(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{(2l+1)!}{2}} \frac{1}{2^l l!} \sin^l(\theta) e^{il\phi}$$

Por tanto la fórmula de recurrencia completa para los armónicos esféricos normalizados es

$$Y_m^l = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{1}{h^{l-m}} \frac{1}{2^l l!} \sqrt{\frac{(2l+1)(l+m)!}{(l-m)!}} \mathbf{L}_-^{l-m}(\sin^l(\theta) e^{il\phi})$$

Modelo sencillo para las ramas acústica y óptica de los fonones de un cristal.

Retomamos el cálculo de las oscilaciones normales en una red atómica unidimensional que vimos en el apéndice matemático del trabajo *Sobre la ecuación de ondas*. Pero ahora el modelo es algo más complejo de modo que la red consta de dos tipos de átomos alternos, de masas m_α y m_β , conectados por muelles de constante elástica χ . Las interacciones reales entre átomos son de tipo eléctrico y pueden relacionar varios átomos, pero de la misma forma que en el caso sencillo aproximamos

las fuerzas entre átomos a la interacción entre átomos vecinos descritas por el equivalente de un muelle sin masa. A diferencia del caso sencillo, ahora numeramos el campo de desplazamientos longitudinales de cada átomo por una expresión del tipo Δ_n^α donde n numera el par de átomos correspondiente (primer par, segundo par,.....) y α el átomo correspondiente dentro de dicho par. Además la distancia a no representa ahora la distancia entre átomos contiguos, sino entre dos conjuntos contiguos de pares de átomos. Con estas definiciones, planteamos la 2ª ley de Newton para los dos átomos del par numerado por n de esta forma

$$m_\alpha \frac{d^2 \Delta_n^\alpha}{dt^2} = \chi (\Delta_n^\beta - 2\Delta_n^\alpha + \Delta_{n-1}^\beta)$$

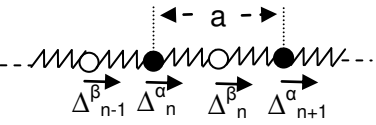
$$m_\beta \frac{d^2 \Delta_n^\beta}{dt^2} = \chi (\Delta_{n+1}^\alpha - 2\Delta_n^\beta + \Delta_n^\alpha)$$

Siguiendo el desarrollo en *Sobre la ecuación de ondas* introducimos ahora una solución en forma de proceso ondulatorio espacialmente homogéneo y armónico : una exponencial compleja. Pero en este caso es evidente que las *amplitudes* de movimiento de las dos masas serán diferentes debido a la diferencia de masas. En efecto esto es lo que ocurre en el caso de dos masas aisladas acopladas por un muelle, visto también en el citado trabajo. Por tanto nuestra solución debe ser de esta forma

$$\Delta_n^\alpha = A_\alpha \exp i(\omega t - nka)$$

$$\Delta_n^\beta = A_\beta \exp i(\omega t - nka)$$

y sustituyendo en el sistema de ecuaciones diferenciales tenemos



$$\begin{aligned}
 -m_\alpha \omega^2 A_\alpha \exp i(\omega t - nka) &= \chi(A_\beta \exp i(\omega t - nka) - 2A_\alpha \exp i(\omega t - nka) + A_\beta \exp i(\omega t - (n-1)ka)) \\
 -m_\beta \omega^2 A_\beta \exp i(\omega t - nka) &= \chi(A_\alpha \exp i(\omega t - (n+1)ka) - 2A_\beta \exp i(\omega t - nka) + A_\alpha \exp i(\omega t - nka))
 \end{aligned}$$

simplificando $\exp i(\omega t - nka)$ y en forma matricial el sistema de ecuaciones es

$$\begin{aligned}
 -m_\alpha \omega^2 A_\alpha &= \chi(A_\beta - 2A_\alpha + A_\beta \exp(ika)) \\
 -m_\beta \omega^2 A_\beta &= \chi(A_\alpha \exp(-ika) - 2A_\beta + A_\alpha)
 \end{aligned}
 \Rightarrow \begin{pmatrix} -m_\alpha \omega^2 + 2\chi & -\chi(1 + \exp(ika)) \\ -\chi(1 + \exp(-ika)) & -m_\beta \omega^2 + 2\chi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_\alpha \\ A_\beta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

para que el sistema tenga soluciones distintas de la trivial $A_\alpha = A_\beta = 0$ el determinante de la matriz 2×2 debe ser nulo, lo que conduce a la siguiente ecuación algebraica que relaciona funcionalmente la frecuencia y el vector de onda : $\omega(k)$

$$\begin{vmatrix} -m_\alpha \omega^2 + 2\chi & -\chi(1 + \exp(ika)) \\ -\chi(1 + \exp(-ika)) & -m_\beta \omega^2 + 2\chi \end{vmatrix} = (-m_\alpha \omega^2 + 2\chi)(-m_\beta \omega^2 + 2\chi) - \chi^2(1 + \exp(ika))(1 + \exp(-ika)) = 0 \Rightarrow$$

$$\left. \begin{aligned} m_\alpha m_\beta \omega^4 - 2\chi(m_\alpha + m_\beta)\omega^2 + 2\chi^2(1 - \cos(ka)) &= 0 \\ \mu = \frac{m_\alpha m_\beta}{m_\alpha + m_\beta} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \omega^4 - 2\frac{\chi}{\mu}\omega^2 + 4\frac{\chi^2}{m_\alpha m_\beta} \text{sen}^2\left(\frac{ka}{2}\right) = 0$$

y hay dos soluciones reales positivas posibles para ω^2

$$\begin{aligned}
 \omega_+^2(k) &= \frac{\chi}{\mu} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{4\mu^2}{m_\alpha m_\beta} \text{sen}^2\left(\frac{ka}{2}\right)} \right) \\
 \omega_-^2(k) &= \frac{\chi}{\mu} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{4\mu^2}{m_\alpha m_\beta} \text{sen}^2\left(\frac{ka}{2}\right)} \right)
 \end{aligned}$$

La solución ω_-^2 se puede aproximar a la correspondiente del caso analizado en *Sobre la ecuación de ondas* con la condición

$$1 \gg \frac{4\mu^2}{m_\alpha m_\beta} \text{sen}^2\left(\frac{ka}{2}\right)$$

y corresponde a la rama o banda acústica de los fonones. La solución ω_+^2 corresponde a la rama o banda óptica. Tenemos por tanto, y en general, dos leyes de dispersión $\omega(k)$ diferentes para los fonones con diferencias notables. En el centro de la primera zona de Brillouin ($k=0$) $\omega_-^2(0)=0$ llega a su mínimo, mientras que $\omega_+^2(0)=2\chi/\mu$ llega a su máximo. Por otro lado en los extremos de la primera zona de Brillouin $k= \pm\pi/a$ el seno vale 1 y se verifica

$$1 > \frac{4\mu^2}{m_\alpha m_\beta}$$

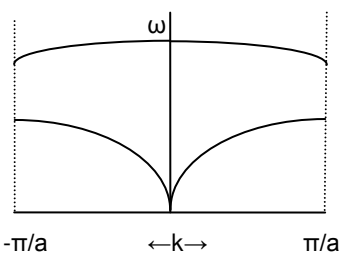
como el lector puede comprobar fácilmente. En los extremos de la primera zona de Brillouin ω_-^2 llega a su máximo y ω_+^2 a su mínimo, pero aún así sigue siendo $\omega_+^2 > \omega_-^2$, de modo que las frecuencias de la rama óptica siempre están por encima de las de la rama acústica y existe un *gap* o *discontinuidad energética* entre ambas.

Aclaremos finalmente el significado físico de la solución encontrada. Esta solución procede de la anulación del determinante de un sistema homogéneo de ecuaciones en las variables de amplitud A_α, A_β . Esto supone que la solución del sistema es simplemente una relación lineal entre estas variables y existen infinitos valores posibles. Pero además estos valores pueden cambiar con la posición $A_\alpha(na), A_\beta(na)$ ya que la 2ª ley de Newton depende de derivadas temporales y nada impide que estos valores sean complejos, es decir con un módulo y una fase. Parece claro que el

módulo de la amplitud será el mismo para cada tipo de átomo en un modo de oscilación normal, pero la fase aún puede variar con la posición. En suma los valores $A_\alpha(na)$, $A_\beta(na)$, que están relacionados linealmente, nos van a informar de la fase relativa entre dos átomos α, β contiguos en la red. Necesitamos esta variable para explicar el resultado $\omega_{\pm}^2(0) = 2\kappa/\mu$ de la rama óptica es decir, una frecuencia de oscilación asociada a un vector de ondas nulo : $k=0$. En efecto podemos explicar este resultado si los átomos α, β se mueven en contrafase en toda la fila : se separan, o se juntan, según se mire en toda la fila de modo que el centro de masas del sistema completo está en reposo y forman una onda estacionaria suma de dos ondas en dirección contraria de modo que $k=0$. En cambio nada de esto ocurre en la rama acústica, es decir, los átomos contiguos se mueven en fase. Vemos por tanto que esta componente de contrafase es esencial, que opera en mayor o menor medida en todo el dominio de frecuencias de la rama óptica y representa la diferencia física entre las dos ramas.

En el caso real de un cristal en tres dimensiones la rama acústica se asocia a oscilaciones de las celdillas elementales del cristal y la rama óptica corresponde a oscilaciones internas de los átomos de la celdilla. El resultado es algo parecido a dos *bandas de energía* para los fonones, en analogía a las bandas de energía de los electrones libres de un metal o semiconductor.

En cristales iónicos como el cloruro de sodio las oscilaciones en contrafase de la rama óptica entre átomos vecinos generan un momento dipolar variable y por tanto hay emisión de radiación electromagnética. A la inversa también funciona y la luz de frecuencia infra-roja puede excitar oscilaciones (fonones) al mover iones de distinta carga en sentidos contrarios. Esta fenomenología justifica el nombre de *rama óptica*. Tanto los fonones acústicos como los ópticos tienen tres polaridades : dos transversales y una longitudinal. La imagen adjunta da una representación de $\omega(k)$ para las ramas acústica (inferior) y óptica (superior) según las explicaciones dadas en el texto.



Operador Traslación y Funciones de Bloch del los electrones libres en un cristal.

En el capítulo 2 vimos la ecuación de Schrödinger para un sistema complejo de partículas. Nos fijaremos ahora en la parte de la ecuación no afectada por el movimiento del centro de masas y la rotación rígida respecto al centro de masas; es decir, la parte de la ecuación de Schrödinger asociada a movimientos internos del sistema

$$\left[\sum_i -\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij}(r_i - r_j) \right] \psi_{INT}(\{r_i\}) \psi_i(t) = \left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right] \psi_{INT}(\{r_i\}) \psi_i(t)$$

Consideremos ahora el operador Traslación T que opera sobre las funciones de onda del sistema desplazando las coordenadas de cada partícula una cantidad fija D

$$T \psi_{INT}(\{r_i\}) = \psi_{INT}(\{r_i + \bar{D}\})$$

según está definición, el operador Traslación conmuta con el operador $\partial/\partial t$ ya que estos operadores actúan sobre variables independientes. El operador traslación también conmuta con el operador de energía cinética , ya que esencialmente se trata de una derivada espacial (de segundo orden) y la condición de conmutación se cumple para cualquier derivada espacial

$$T \frac{\partial f}{\partial x} \Big|_{\vec{r},t} = \frac{\partial f}{\partial x} \Big|_{\vec{r}+\bar{D},t} = \frac{\partial f(\vec{r}+\bar{D})}{\partial (x+D_x)} \Big|_{\vec{r},t} = \frac{\partial T f}{\partial x} \Big|_{\vec{r},t}$$

Finalmente el operador energía potencial depende de las coordenadas relativas de las partículas que interactúan y la traslación, por definición, no cambia estos valores ya que es un desplazamiento homogéneo de todas las coordenadas. En resumen hemos demostrado que el operador Hamiltoniano de un sistema conmuta con *cualquier* operador de traslación del sistema. Esto equivale a que el sistema, afectado por fuerzas internas, se va a comportar de la misma forma en cualquier parte del espacio que ocupe. Desde un punto de vista intuitivo o experimental esto parece algo obvio, pero en tanto que deducción teórica es también una validación de la teoría.

Un tema importante en la física del estado sólido es la explicación de los electrones libres asociados a la corriente de conducción en metales y semiconductores. Esta es una cuestión que arranca desde los estudios sobre la corriente eléctrica de Franklin y otros en el siglo XVIII y continuó durante el desarrollo del Electromagnetismo, mucho antes de la introducción de la mecánica cuántica. La conclusión después de este largo ciclo es que la corriente eléctrica se debe al movimiento partículas llamadas electrones que tienen cierta libertad de movimiento similar a los átomos de un gas en un contenedor cerrado. Los electrones de conducción de un metal pueden moverse con cierta libertad por todo el material metálico, pero existen fuerzas que les impiden salir del volumen material correspondiente. Estas fuerzas se ponen de manifiesto en el efecto fotoeléctrico con el concepto de *trabajo de extracción*.

El modelo con el que debemos trabajar, consistente con los conocimientos científicos mas básicos, incluidos los de mecánica cuántica, es el siguiente. Los átomos del metal tienen sus electrones distribuidos en capas. Estos átomos se unen mediante enlaces electrónicos de tipo covalente, ya que todos los átomos son iguales. Pero para explicar el gas de electrones debemos pensar que existe también algún tipo de *enlace covalente global* que afecta no solo a átomos contiguos, sino que agrupe a todos los átomos del material. Evidentemente los electrones involucrados en este enlace covalente global serán los electrones de las capas mas externas de cada átomo. Esto es consistente con la facilidad de los átomos metálicos para perder sus electrones mas externos en las reacciones químicas. Como consecuencia cada átomo metálico habrá perdido uno o varios electrones y por tanto el núcleo y el resto de electrones fijos a cada átomo formarán un ión con la correspondiente carga positiva.

Por tanto el modelo nos lleva a un conjunto de iones iguales con enlaces covalentes formando una red cristalina periódica y un conjunto de electrones ocupando el enlace covalente global. Este es el modelo al que tenemos que aplicar la misma ecuación de Schrödinger que hemos visto antes

$$\left[\sum_i -\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij}(r_i^{-CM} - r_j^{-CM}) \right] \psi_{INT}(\{r_i^{-CM}\}) \psi_i(t) = \left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right] \psi_{INT}(\{r_i^{-CM}\}) \psi_i(t)$$

Veamos ahora que podemos introducir ciertas aproximaciones, algunas mas evidentes y otras no tanto, que simplifican la expresión anterior a la vez que reducen el problema al grupo de interés de los electrones libres.

Aproximación adiabática

La masa de los iones de la red atómica es muy superior a la de los electrones libres. Dado que en el equilibrio térmico la energía cinética promedio de todas las partículas debe ser la misma y del orden de kT (k =constante de Boltzmann, T =temperatura absoluta), entonces el movimiento térmico de los iones³ será mucho mas lento que el de los electrones libres. En nuestro modelo podemos aproximar esta situación

³ Podemos decir del centro de masa de los iones, formados por el núcleo atómico y los electrones de las capas internas.

haciendo que los iones permanezcan en reposo. Aparentemente deberíamos pagar por esto el precio de un modelo incompleto, inconsistente con el equilibrio térmico. Sin embargo es posible incluir en nuestro modelo los *fonones*, las cuasipartículas asociadas a las vibraciones de la red. Como hemos visto los fonones describen formalmente las propiedades mecánicas de la red de iones en un contexto teórico de partículas fonón independientes que se mueven en una red de iones fija; ya que los fonones manejan todas las consecuencias de las vibraciones reales, incluidas las de carácter térmico, de los nodos de la red. Estas consideraciones equivalen, en el contexto de la mecánica analítica, a considerar que los iones están sometidos a una ligadura de reposo y en la ecuación de Schrödinger podemos eliminar los operadores de energía cinética de los iones y el índice i del correspondiente sumatorio numera solo a electrones libres con esta aproximación. Además la energía potencial del sistema de iones será también un valor fijo que no cambia con el tiempo; de modo que esencialmente quedan eliminados del sumatorio de la energía potencial los términos i, j que numeren iones de la red. Con esta aproximación, las coordenadas correspondientes a los iones en las funciones de onda pasan a ser constantes y en esencia las variables relevantes de las funciones de onda son las coordenadas de los electrones libres.

El Hamiltoniano derivado de esta aproximación es

$$\left[\sum_i -\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij}(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \right] \psi_{INT}(\{\vec{r}_i\}) \psi_i(t) = \left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right] \psi_{INT}(\{\vec{r}_i\}) \psi_i(t)$$

pero con la salvedad de que el índice i numera electrones libres exclusivamente, y el índice j numera tanto iones como electrones libres. Si distinguimos los iones por j_+ y los electrones libres por j_- podemos expresar el sumatorio de energía potencial así

$$\sum_{i \neq j} V_{ij}(\vec{r}_i - \vec{r}_j) = \sum_i \left[\sum_{i \neq j_+} V_{ij}(\vec{r}_i - \vec{r}_{j_+}) + \sum_{i \neq j_-} V_{ij}(\vec{r}_i - \vec{r}_{j_-}) \right]$$

El sumatorio para j_+ representa la energía potencial del electrón libre i en el campo formado por todos los iones $\{j_+\}$ de la red. Considerando fija la posición de los iones, es evidente que esta energía potencial solo varía con la posición del electrón y varía de la misma forma para cualquier electrón, de modo que podemos representarla por una función de la forma $V(r_i)$. Además esta función tiene la misma periodicidad espacial que la red. Si \vec{P} es un desplazamiento que deja invariante la red de iones periódicamente en el espacio, entonces

$$V(\vec{r}_i + \vec{P}) = V(\vec{r}_i)$$

donde hacemos abstracción de las condiciones en las superficies limitantes de la red de iones. Suponemos que el efecto físico de estas superficies limitantes en los electrones libres es relevante solo en zonas relativamente cercanas a dichas superficies. Existen fenómenos físicos propios como la *tensión superficial* en estas zonas. También tenemos el ejemplo clásico del efecto de punta en superficies agudas en conductores, donde aparece un campo eléctrico superficial por una mayor concentración de electrones en las puntas agudas.

En este punto estamos en un caso muy parecido al de los átomos con varios electrones; donde la red de iones hace las veces de núcleo y los electrones libres se mueven a su alrededor. Es un hecho experimental conocido que un átomo con varios electrones sigue manteniendo orbitales similares a los calculados para el átomo de Hidrógeno, pero modificados por el *apantallamiento* del campo nuclear de los electrones de capas internas sobre los electrones de las capas externas. Esto significa que los orbitales deducidos para el caso hidrogenoide, es decir, sin considerar la interacción entre electrones, son una aproximación válida cualitativamente para

entender la distribución de los electrones. En nuestro caso esto da pie a aproximar el Hamiltoniano anterior despreciando el término de energía potencial asociado a $\{j\}$:

$$\left[\sum_i H_i \right] \psi_{INT}(\{\bar{r}_i\}) \psi_i(t) = \left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right] \psi_{INT}(\{\bar{r}_i\}) \psi_i(t) ; H_i = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + V(\bar{r}_i)$$

es decir, el Hamiltoniano total es suma de los hamiltonianos de cada electrón libre y las variables de cada hamiltoniano son independientes ,en el sentido del cálculo variacional de la mecánica analítica, de las variables de cualquier otro electrón libre. Esta independencia permite las separación de variables de modo que $\psi_{INT}(\{r_{ij}\})$ se puede expresar por el producto de funciones $\{\psi_i(r_{ij})\}$, cada una de las cuales verifica la misma ecuación formal

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\bar{r}) \psi_i(t) + V(\bar{r}) \psi(\bar{r}) \psi_i(t) = \left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right] \psi(\bar{r}) \psi_i(t)$$

Aproximación del campo auto-consistente

El método del campo auto-consistente es un proceso de cálculo iterativo para dar un valor al término de energía potencial debida a la interacción entre electrones libres. En el primer paso se utilizan valores promedios sobre las soluciones $\{\psi_i(r_{ij})\}$ de la ecuación de la sección anterior para dar una primera estimación del potencial $\Omega(r_{ij})$. Esta primera estimación se introduce de nuevo en la ecuación de Schrödinger y se calcula el siguiente grupo de soluciones $\{\psi'_i(r_{ij})\}$, a partir del cual se da una segunda estimación de $\Omega(r_{ij})$. El proceso es matemáticamente convergente y el resultado para $\Omega(r_{ij})$ es una función que tiene la misma periodicidad que $V(r_{ij})$.

Operadores de Traslación Periodica y Funciones de Bloch.

De lo dicho hasta ahora queda claro la importancia de analizar las soluciones $\psi(r)$ de la siguiente ecuación de Schrödinger

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\bar{r}) \psi_i(t) + V(\bar{r}) \psi(\bar{r}) \psi_i(t) = \left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right] \psi(\bar{r}) \psi_i(t) ; V(\bar{r} + \bar{P}) = V(\bar{r})$$

donde P es cualquier desplazamiento que mantenga el periodo espacial de la red de iones. Es interesante analizar el comportamiento de esta ecuación respecto al operador de traslación periódica de electrones T_e . Este operador actúa sobre la función de onda de un electrón de este modo

$$T_e \psi(\bar{r}) = \psi(\bar{r} + \bar{P})$$

dado que P admite una variedad de posibilidades, la definición anterior describe el conjunto de operadores de traslación periódica de electrones. Los operadores T_e son lineales y se demuestra fácilmente que este conjunto de operadores conmuta con los operadores presentes en la ecuación de Schrödinger

$$\left. \begin{aligned} T_e [\nabla^2 \psi(\bar{r}) \psi_i(t)] &= \nabla^2 T_e [\psi(\bar{r})] \psi_i(t) \\ T_e [V(\bar{r}) \psi(\bar{r}) \psi_i(t)] &= V(\bar{r} + \bar{P}) \psi(\bar{r} + \bar{P}) \psi_i(t) = V(\bar{r}) T_e [\psi(\bar{r})] \psi_i(t) \\ H &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\bar{r}) \end{aligned} \right\} \Rightarrow$$

$$T_e [H \psi(\bar{r}) \psi_i(t)] = T_e \left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right] \psi(\bar{r}) \psi_i(t) \Leftrightarrow H [T_e \psi(\bar{r})] \psi_i(t) = \left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right] [T_e \psi(\bar{r})] \psi_i(t)$$

La última relación indica la conmutación entre los operadores T_e y el Hamiltoniano H : $[H, T_e] = 0$; lo que significa que ambos operadores comparten un conjunto común de funciones propias. La ecuación en valores propios para el operador T_e es

$$T_e \psi(\bar{r}) = \psi(\bar{r} + \bar{P}) = \lambda \psi(\bar{r})$$

multiplicando la ecuación anterior por su complejo conjugado obtenemos la ecuación en términos de los módulos complejos al cuadrado

$$|\psi(\bar{r} + \bar{P})|^2 = |\lambda|^2 |\psi(\bar{r})|^2$$

donde los cuadrados de las funciones de onda se interpretan como la densidad de probabilidad de presencia del electrón. Resulta evidente que esta densidad debe ser la misma en r y en $r+P$ ya que las proximidades de estos puntos son físicamente equivalentes debido a la periodicidad espacial del sistema. La consecuencia necesaria es que el módulo de λ , el auto-valor de los operadores T_e , debe valer 1. Por tanto podemos expresar con toda generalidad $\lambda = e^{i\theta}$, donde θ es un número real y está relacionado con el periodo espacial P linealmente

$$T_e [T_e \psi(\bar{r})] = \begin{cases} T_e \psi(\bar{r} + \bar{P}) = \psi(\bar{r} + 2\bar{P}) \\ e^{i\theta} T_e \psi(\bar{r}) = e^{i2\theta} \psi(\bar{r}) \end{cases} \Rightarrow \psi(\bar{r} + 2\bar{P}) = e^{i2\theta} \psi(\bar{r})$$

Para generalizar tomemos dos traslaciones de periodos P, P' linealmente independientes. Inmediatamente vemos que operadores correspondientes $T_e, T_{e'}$ conmutan y por tanto comparten un conjunto de funciones propias. Nuestra hipótesis ahora es que todos los operadores de traslación periódica comparten el mismo conjunto de funciones propias, y en base a esto podemos hacer

$$T_{e'} [T_e \psi(\bar{r})] = \begin{cases} T_{e'} \psi(\bar{r} + \bar{P}) = \psi(\bar{r} + \bar{P} + \bar{P}') \\ e^{i\theta} T_{e'} \psi(\bar{r}) = e^{i(\theta+\theta')} \psi(\bar{r}) \end{cases} \Rightarrow \psi(\bar{r} + \bar{P} + \bar{P}') = e^{i(\theta+\theta')} \psi(\bar{r})$$

en resumen, en el conjunto de las funciones propias de todos los operadores de desplazamiento periódico el valor real θ varía linealmente con el desplazamiento periódico. Si hablamos de una función real que varía linealmente con un vector prácticamente estamos hablando de un producto escalar, es decir

$$\theta = \bar{k} \cdot \bar{P} \Rightarrow \psi(\bar{r} + \bar{P}) = e^{i\bar{k} \cdot \bar{P}} \psi(\bar{r})$$

donde k es un vector independiente del periodo espacial P y arbitrario. A partir de esta relación definimos el conjunto de las funciones de Bloch de este modo

$$\psi_B(\bar{r}) = e^{i\bar{k} \cdot \bar{r}} u(\bar{r})$$

donde k es un vector arbitrario y $u(r)$ es una función compleja en principio arbitraria. Veamos en que condiciones las funciones de Bloch pueden ser funciones propias de los operadores de traslación periódica

$$\psi_B(\bar{r} + \bar{P}) = \begin{cases} e^{i\bar{k} \cdot (\bar{r} + \bar{P})} u(\bar{r} + \bar{P}) \\ e^{i\bar{k} \cdot \bar{P}} e^{i\bar{k} \cdot \bar{r}} u(\bar{r}) \end{cases} \Leftrightarrow u(\bar{r} + \bar{P}) = u(\bar{r})$$

es decir, basta elegir las funciones de Bloch en que $u(r)$ tenga el mismo periodo espacial, o los mismos periodos espaciales, que la red. Por tanto las funciones de la forma

$$\psi(\bar{r}) = e^{i\bar{k} \cdot \bar{r}} u(\bar{r}) ; u(\bar{r} + \bar{P}) = u(\bar{r})$$

donde P es cualquier periodo espacial de la red, son funciones propias de los electrones libres. Dada la generalidad de las condiciones aplicables a las funciones de

Bloch, debemos pensar que hemos encontrado el conjunto de todas las funciones propias posibles para los electrones libres.

Las soluciones encontradas deben ser consistentes con el caso límite $V(r) = \text{constante}$ que representa una partícula sin ninguna interacción. En efecto, en este caso $V(r)$ es también una función periódica de periodo arbitrario y sabemos que la función de onda del electrón en este caso es un paquete de ondas de DeBroglie. Obtenemos el resultado deseado de las funciones de Bloch tomando $u(r) = \text{constante}$ e interpretando el valor k de la exponencial como un *vector de ondas* ; lo que justifica una fenomenología ondulatoria para los electrones libres de un metal.

Las funciones de Bloch tienen también un carácter periódico en la variable k , es decir el vector de ondas. En efecto, podemos definir los siguientes vectores

$$\left. \begin{aligned} \bar{P} &= l\bar{b}_1 + m\bar{b}_2 + n\bar{b}_3 \\ \bar{K} &= 2\pi(l'\bar{d}_1 + m'\bar{d}_2 + n'\bar{d}_3) \\ \bar{b}_i \cdot \bar{d}_j &= \delta_{ij} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \bar{K} \cdot \bar{P} = 2\pi(l'l + m'm + n'n)$$

donde los vectores $\{b_i\}$ son la base asociada a la celda elemental cristalina y no tienen por que ser unitarios y ortogonales. Los vectores $\{d_i\}$ son la base recíproca correspondiente y tampoco son necesariamente ortonormales. Los vectores $\{b_i\}$ son desplazamientos periódicos de la red y si los valores l, m, n son enteros, el valor P representa cualquier desplazamiento periódico de la red. Los valores l', m', n' son también números enteros. Si ahora consideramos la función de Bloch para $k+K$ tenemos

$$\psi_{\bar{k}+\bar{K}}(\bar{r}) = e^{i(\bar{k}+\bar{K})\cdot\bar{r}} u(\bar{r}) = e^{i\bar{k}\cdot\bar{r}} \left\{ e^{i\bar{K}\cdot\bar{r}} u(\bar{r}) \right\}; e^{i\bar{K}\cdot\bar{r}} u(\bar{r}) = e^{i\bar{K}\cdot(\bar{r}+\bar{P})} u(\bar{r}+\bar{P})$$

y resulta que la función entre llaves es también una función espacialmente periódica en la red. Este resultado es consistente con el concepto de la primera zona de Brillouin, pero esta vez para el impulso mecánico de los electrones libres. Las funciones de onda de dos electrones ψ_k y ψ_{k+K} son muy similares ya que tienen la misma densidad de probabilidad asociada en cualquier punto del espacio; y por tanto podemos reducir el dominio de valores k físicamente relevantes a la primera zona de Brillouin

$$-\pi d_1 < k_{d1} < \pi d_1, -\pi d_2 < k_{d2} < \pi d_2, -\pi d_3 < k_{d3} < \pi d_3, \text{ primera zona de Brillouin}$$

Pero vamos a ver que existe una diferencia importante entre ψ_k y ψ_{k+K} . Introduciendo la función de Bloch en la ecuación de Schrödinger en valores propios de la energía E_k del electrón obtenemos la ecuación diferencial que debe verificar el factor $u(r)$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 e^{i\bar{k}\cdot\bar{r}} u(\bar{r}) + V(\bar{r}) e^{i\bar{k}\cdot\bar{r}} u(\bar{r}) = E_k e^{i\bar{k}\cdot\bar{r}} u(\bar{r}) \Rightarrow \frac{\hbar}{2m} [-i\hbar\nabla + \bar{k}]^2 u(\bar{r}) + V(\bar{r}) u(\bar{r}) = E_k u(\bar{r})$$

el término entre corchetes es un operador que podemos interpretar como el impulso mecánico efectivo del electrón. La transformación del Hamiltoniano recuerda el caso de un electrón en un campo electromagnético visto en el trabajo Introducción a la Mecánica Analítica, donde aparece también un impulso efectivo $\bar{p} - q\bar{A}$ en el Hamiltoniano, con p el impulso mecánico de la partícula, q la carga de la partícula y A el potencial vector del campo electromagnético externo.

Vemos inmediatamente que el cambio $k \rightarrow k+K$ modifica sensiblemente la ecuación diferencial, de modo que ψ_k y ψ_{k+K} tendrán en general distintas energías asociadas. En el contexto de la teoría de bandas ψ_k y ψ_{k+K} están en bandas diferentes. Es por esto

que se suelen representar las funciones de Bloch como $\psi_{nk} = e^{ikr} u_n(r)$ donde k es un vector de onda en la primera zona de Brillouin y n es el numerador de banda del electrón.

El conjunto de transformaciones espacialmente periódicas $\{T_e\}$ también conmuta con el operador de impulso mecánico $-i\hbar\nabla$, y por tanto las funciones propias del impulso mecánico también están en el grupo de las funciones de Bloch. Pero la ecuación diferencial correspondiente al factor $u(r)$ es diferente al caso de la energía.

Como hemos visto, el conjunto de funciones $\{e^{i\bar{K}\cdot\bar{r}}; \bar{K} = 2\pi(l\bar{d}_1 + m\bar{d}_2 + n\bar{d}_3)\}$ verifica cualquier periodo espacial de la red. Es fácil apreciar que estas funciones periódicas pueden utilizarse según la técnica del análisis de Fourier para aproximar las funciones periódicas $u(r)$ y $V(r)$

$$\left. \begin{aligned} u(r) &= \sum_{\{lmn\}} u(\bar{K}_{lmn}) e^{i\bar{K}_{lmn}\cdot\bar{r}} \\ V(r) &= \Re \left\{ \sum_{\{lmn\}} V(\bar{K}_{lmn}) e^{i\bar{K}_{lmn}\cdot\bar{r}} \right\} \end{aligned} \right\} ; \bar{K}_{lmn} = 2\pi(l\bar{d}_1 + m\bar{d}_2 + n\bar{d}_3)$$

en el caso del potencial $V(r)$, evidentemente, debemos quedarnos con la parte real del sumatorio.

Referencias, en esta misma web por este mismo autor

[1] Introducción a la mecánica de fluidos

[2] Sobre la ecuación de ondas

[3] Introducción al modelo Copernicano y la gravedad de Newton.

[4] R.H.Dicke/J.P.Wittke. Introducción a la mecánica cuántica. Ed.Librería General-1975

[4'] L.L.Goldin, G.I Nónikova imntroducción a al Física Cuántica Ed.MIR-1988

[5] https://en.wikipedia.org/wiki/Moseley's_law

[6] https://en.wikipedia.org/wiki/Zeeman_effect

[7] https://es.wikipedia.org/wiki/Estado_cuántico

https://en.wikipedia.org/wiki/Quantum_state

[8] Introducción a la mecánica analítica.