Física Cuántica

pod

Septiembre - Octubre del 2001

Índice general

Introducción

Los apuntes recogidos en el presente documento corresponden al temario de la asignatura de tercer curso (finales del primer ciclo) *Física Quàntica* de la Facultad de Física de la Universidad de Barcelona. Se tratan en primer lugar los grandes hechos experimentales que llevaron a la revolución que la mecánica cuántica supuso en la concepción de nuestro universo, pasando posteriormente a exponer brevemente los principales métodos de cálculo en que se basa la física cuántica, sin entrar en detalles abstractos sobre los espacios de Hilbert y la notación de Dirac. Por último, se resuelven algunos ejemplos simples de sistemas cuánticos, como son el caso de pozos unidimensionales y el átomo de hidrógeno. En general, los resultados se incluyen sin demostración.

Capítulo 1

Propiedades corpusculares de la radiación

1.1. Radiación del cuerpo negro

Un cuerpo negro es aquel que absorbe toda la radiación electromagnética que incide en su superficie. El teorema de Kirchoff, que afirma que todo buen emisor es buen un buen absorbente y viceversa, nos asegura que el cuerpo negro es también un emisor perfecto. Se observa que el espectro de emisión del cuerpo negro depende de la temperatura, según una densidad espectral de energía $\rho_T(\nu)$, donde $\rho_T(\nu)\mathrm{d}\nu$ representa la energía por unidad de volumen correspondiente a radiación electromagnética con frecuencia entre ν y $\nu + \mathrm{d}\nu$.

La densidad total de energía viene dada por $\rho_T = \int_0^\infty \rho_T(\nu)\mathrm{d}\nu$. La radiancia R_T, flujo por unidad de tiempo de energía emitida, se relaciona con la densidad total de energía por $R_T = \frac{c}{4}\rho_T$. La mismas relaciones son ciertas para la densidad espectral de energía i la radiancia espectral.

Stefan dedujo que la radiancia se relaciona con la temperatura según $R_T = \sigma T^4$, donde $\sigma = 5{,}67051 \times 10^{-8}\mathrm{Wm}^{-2}\mathrm{K}^{-4}$ es la constante de Stefan-Boltzmann. Wien dedujo también que $\rho_T(\nu) = \nu^3 f(\nu/T)$, de donde se deduce la ley del desplazamiento, que afirma que la frecuencia donde se emite el máximo de potencia es proporcional a la temperatura.

Max Plank dedujo experimentalmente la expresión definitiva

$$\rho_T(\nu) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}\frac{h\nu}{\mathrm{e}^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

donde $h = 6{,}626 \times 10^{-34}\mathrm{Js}$ es la constante de Plank.

Esta expresión se puede justificar suponiendo que $8\pi\nu^2 c^{-3}$ representa el número de modos en la cavidad con frecuencia entre ν y $\nu + \mathrm{d}\nu$. Si se supone que la energía de los modos sigue la distribución de Boltzmann discreta $P(E) = C\mathrm{e}^{-E/kT}$ donde $E = \epsilon, 2\epsilon, 3\epsilon, \ldots$ y C es una constante de normalización $C = 1 - \mathrm{e}^{-\epsilon/kT}$. La energía media de cada modo viene dada por

$$\langle E \rangle = C\sum n\epsilon\mathrm{e}^{-\epsilon/kT} = \frac{\epsilon}{\mathrm{e}^{\epsilon/kT} - 1}$$

Comparando con la ley de Plank, vemos que $\epsilon = h\nu$, y la radiación electromagnética se comporta como si estuviera formada por partículas de energía $h\nu$.

El límite $\epsilon \to 0$ da que la energía media de los modos es kT (teorema de equipartición), resultado que resulta muy errónea a frecuencias altas (catástrofe ultravioleta). Los experimentos confirman la ley de Plank con $\epsilon = h\nu$ y la discretización de la energía.

1.2. Efecto fotoeléctrico

Basado en la emisión de electrones sobre un metal (cátodo). En 1905 A. Einstein predijo que en este proceso, la luz se comporta como compuesta por partículas (fotones) de energía $E = h\nu$, cada una de las cuales puede interaccionar con un solo electrón, y cada electrón puede interaccionar con un solo fotón.

Si para desprender el electrón del átomo se necesita una energía ϕ (función de trabajo), la energía cinética del electrón vendrá dada por $T = h\nu - \phi$. Esto indica que existe una frecuencia mínima para la cual la energía del fotón no es suficiente para desprender el electrón, $\nu_0 = \phi/h$.

Si entre el ánodo y el cátodo se establece un potencial tal que repele los electrones salientes, llegará un momento que tan solo los electrones más rápidos podrán llegar al cátodo, se tendrá $T = eV_0$. El potencial de corte será, pues

$$V_0 = \frac{h}{e}\nu_0 - \frac{\phi}{e}$$

1.2.1. Efecto Compton

El experimento de Compton consiste en la dispersión de rayos X por una lámina fina de granito. Se observa que según el ángulo de dispersión, la longitud de onda de parte de la luz cambia, mientras que parte de la luz permanece con la misma frecuencia. Al aumentar el ángulo de desviación, la diferencia entre ambas partes de la luz aumenta.

Supongamos que el electrón incidente λ interacciona con un electrón en reposo, produciendo un nuevo fotón $\lambda' = \lambda + \Delta\lambda$ formando un ángulo θ, mientras que el electrón retrocede con una energía cinética K en un ángulo φ respecto la dirección de incidencia.

La conservación de la energía relativista, y las dos componentes del momento lineal, obtenemos las ecuaciones

$$\begin{aligned} mc^2 + \frac{hc}{\lambda} &= mc^2 + K + \frac{hc}{\lambda'} \\ \frac{h}{\lambda} &= \frac{h}{\lambda'}\cos\theta + p\cos\varphi \\ 0 &= -p\sin\varphi + \frac{h}{\lambda'}\sin\theta \end{aligned}$$

Donde

$$K = \frac{mc^2}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} - mc^2\,, \qquad \vec{p} = \frac{m\vec{v}}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}$$

La solución a estas ecuaciones es

$$\begin{aligned} \lambda' &= \lambda + \frac{h}{mc}(1-\cos\theta) \\ K &= \frac{(hc/\lambda)^2}{\frac{hc}{\lambda} + \frac{mc^2}{1-\cos\theta}} \\ \operatorname{cotg}\varphi &= \left(1 + \frac{h}{m\lambda c}\right)\operatorname{tg}\frac{\theta}{2} \end{aligned}$$

Los dos picos se producen por que no solo los electrones desvían los fotones, también los núcleos lo hacen. Como la diferencia de longitud de onda es inversamente proporcional a la masa de la partícula que produce la desviación, y los núcleos son miles de veces mas pesados que los electrones, la diferencia de longitud de onda producida por los núcleos no se aprecia en comparación a la producida por los electrones.

Capítulo 2

Primeros modelos atómicos

2.1. Modelo atómico

La materia se considera formada por entes mínimos que forman los diferentes elementos de la tabla período: *átomos*, que, conminándose, dan lugar a todas las substancias conocidas. Constituyen pruebas a favor de este modelo la pila de Volta (1745-1827) i la electrólisis del NaCl (Faraday, 1791-1867).

Se consideraba que los átomos estaban formada por una nube cargada positivamente, en la cual se incrustan electrones, haciendo neutro el átomo (modelo pastel de pasas).

2.2. Modelo de Rutherford

Rutherford realizó un experimento de dispersión de partículas α (núcleo de helio) sobre una lámina muy fina de pan de oro. Según el modelo del pastel de pasas, esperaba que las partículas α no se dispersaran al pasar por el átomo esencialmente neutro. Sin embargo, encontró dispersión en todos los ángulos.

Rutherford supuso, entonces, que las partículas α eran dispersadas por otras partículas positivas, siguiendo la ley de Coulom $F = K\frac{qQ}{r^2}$. Según la mecánica, la trayectoria debe ser una hipérbola, recorrida de forma que la energía y el momento angular se mantienen constantes. Si b es el parámetro de impacto, el momento angular se puede escribir como $L = mbv_0$ donde v_0 es la velocidad en el infinito. Igualmente, la energía se puede escribir $E = \frac{1}{2}mv_0^2$. Se puede demostrar que el ángulo β de dispersión (ángulo entre las dos asíntotas) viene dado por

$$\operatorname{tg}\frac{\beta}{2} = \frac{qQ}{2bE}$$

Sea N el número de partículas α que inciden por cm^2, $\mathrm{d}n(\beta,\varphi)$ el número de partículas que salen dispersadas por cada átomo por ángulo sólido. El ángulo sólido que ocupa el detector de partículas α a la salida, se traduce en que recoge las partículas que vienen con un intervalo de parámetros de impacto al rededor de b. Por tanto $\mathrm{d}n(\beta,\varphi)$ será el número de partículas que pasan en ese intervalo, es decir, que pasan por la superficie $b\mathrm{d}\phi$. Por tanto

$$\mathrm{d}n(\beta,\varphi) = Nb\mathrm{d}b\,\mathrm{d}\varphi$$

Si aplicamos la expresión del ángulo de dispersión, tenemos

$$\mathrm{d}n(\beta,\varphi) = N\frac{qQ}{2E\operatorname{tg}\frac{\beta}{2}}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\beta}\left(\frac{qQ}{2E\operatorname{tg}\frac{\beta}{2}}\right)\mathrm{d}\beta\mathrm{d}\varphi = -N\frac{q^2Q^2}{8E^2}\frac{\mathrm{d}\Omega}{\sin^4\frac{\beta}{2}} = N\sigma(\beta)\mathrm{d}\Omega$$

donde $\sigma(\beta) = \left(\frac{qQ}{4E}\right)^2 \sin^{-4}(\beta/2)$ se conoce como sección eficaz.

Ajustando los parámetros de la sección eficaz, Rutherford podía saber la carga del núcleo. Encontró que la carga era siempre un múltiplo entero de la carga del electrón, $Q = Z \cdot e$, donde Z coincidía con el número del elemento en la tabla de Mendeleiev, dando significado al número atómico.

Rutherford encontró que su modelo explicaba muy bien los resultados para diversos materiales. Por lo tanto, los átomos debían estar compuestos de un núcleo positivo, y los electrones al rededor de él. Para medir el tamaño del núcleo, aumentó la energía hasta que pudieran traspasar totalmente la barrera repulsiva del núcleo,

$$V = K\frac{qQ}{r_{\text{míin}}} = E \longrightarrow r_{\text{mín}} = K\frac{qQ}{E}$$

Obtuvo que los núcleos eran cuatro ordenes de magnitud más pequeños que el átomo en si.

Como el modelo funciona correctamente, el electrón ha de estar lejos del núcleo, a la distancia del radio atómico. Para que no colapse a la atracción del núcleo, el electrón por tanto ha de estar girando. Sin embargo, según la electrodinámica, un electrón girando ha de perder energía por radiación y caer sobre el núcleo.

2.3. Modelo de Borh

Para arreglar los problemas del modelo de Rutherford, Borh (1885-1962) introdujo los siguientes postulados:

1. Los electrones circulan en órbitas circulares estables.
2. No hay radiación electromagnética mientras el electrón no cambia de órbita.
3. Las órbitas son tales que $L = n\hbar$, siendo n un número natural.
4. La radiación se produce cuando el electrón salta de órbita, su frecuencia es $\nu = \frac{\Delta E}{h}$ donde ΔE es la diferencia de energía entre ambas órbitas.

Del tercer postulado se deducen los radios de las orbitas posibles

$$r = \frac{L^2}{\mu Z e^2} = \frac{(n\hbar)^2}{m Z e^2} = \frac{n^2 a_0}{Z}$$

donde $a_0 = \hbar^2/me^2 = 0{,}529\mathring{A}$ es el radio de Borh, y $\mu = (m_e^{-1} + m_{\text{núcleo}}^{-1})^{-1} \approx m_e$ es la masa reducida del átomo.

Según la mecánica, la energía de una órbita de este tipo es

$$E_n = -\frac{Ze^2}{2r} = -\frac{mZ^2e^4}{2n^2\hbar^2} = \frac{E_1}{n^2}$$

donde $E_1 = -13{,}6Z^2\,\text{eV}$.

En realizar una transición de orbita, se emite un fotón de frecuencia

$$\nu_{n,m} = \frac{\mu Z^2 e^4}{2h\hbar}\left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right) = RZ^2\left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right)$$

donde $R = 109677{,}576\,\text{cm}^{-1}$ es la constante de Rydberg, conocida experimentalmente anteriormente a Borh. Este hecho, que concordaba con los conocimientos experimentales acerca de los espectros de emisión, fue una de las principales pruebas a favor del modelo de Borh.

2.4. Experimento de Franck-Hertz

En el experimento de Franck-Hertz se lanzan electrones desde un cátodo a una cavidad, llena de vapor de Hg (la cantidad de Hg se controla a partir de la temperatura). A partir de cierto punto, se establece un potencial de frenado entre el ánodo y un electrodo en forma de rejilla. Si el potencial acelerador de los electrones (entre el cátodo y la rejilla) es suficientemente grande, éstos llegaran al ánodo y establecerán cierta corriente.

Sin embargo, si los electrones van demasiado rápidos, provocaran colisiones con los átomos de mercurio, siendo frenados y excitando los electrones del Hg. Si continuamos aumentando el potencial acelerador, aunque se los electrones se frenen por los átomos de mercurio, volverán a acelerarse y de nuevo podrán provocar corriente entre la rejilla y el ánodo. De esta forma, conforme aumentamos el potencial acelerador, la corriente va aumentando, disminuyendo bruscamente en el momento que los electrones son capaces de excitar el mercurio.

Por otra parte, los átomos de mercurio excitados realizaran la transición de relajación en un tiempo $t \approx 10^{-8}$ s, emitiendo luz de acuerdo con el modelo de Borh. Esta radiación, efectivamente observada, confirma los postulados de Borh.

En el caso del mercurio, los saltos de corriente bruscos se producen a intervalos de $4,9\,\mathrm{eV}$, energía que corresponde a la de ionización del mercurio. Por otra parte, la luz emitida tiene una longitud de onda de $\lambda = 2536\mathring{A}$.

2.5. Espectro de rayos X

Röntgen descubrió los rayos X en 1895, cuando aceleraba electrones emitidos por un cátodo mediante un potencial del orden de 10^4 V. Von Laue (1912) descubrió que los rayos X eran ondas difractándolos sobre un solido cristalino.

El espectro de los rayos X tiene un fondo, causado por la radiación de frenado, conocida de la electrodinámica, que se genera cuando los electrones son frenados bruscamente al llegar al ánodo. El espectro se termina el una longitud de onda λ_0, que se corresponde con la energía cinética máxima de los electrones, que no depende del material.

Sin embargo, aparecen dos líneas de emisión muy pronunciadas K_β i K_α, que no parecían tener explicación.

Por otra parte, si se hace incidir el rayo X sobre el mismo material del ánodo que lo ha generado, se observa un espectro de absorción que crece según la longitud de onda, dando un salto en dos posiciones que, además, no coinciden con las líneas de emisión.

Se cree que los electrones que inciden sobre el átomo ionizan los electrones de las órbitas mas profundas. Los siguientes electrones del átomo van rápidamente a ocupar los espacios libres. La línea K_α se origina por los electrones del segundo nivel que van a ocupar el lugar perdido en el nivel fundamental, mientras que la línea K_β se origina cuando son los del segundo nivel los que bajan. Por otra parte, no se pueden absorber los fotones de estas líneas ya que, cuando inciden a un átomo en reposo, este tiene el segundo y el tercer nivel completamente llenos.

Moseley encontró una ley que predice la longitud de onda de la línea K_α

$$\frac{1}{\lambda_{K_\alpha}} = 0,75R(Z-1)^2 = R(Z-1)^2\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2}\right)$$

Esta ecuación recuerda la fórmula de Borh, donde se ha apantallado una carga e a la carga del núcleo. Este hecho indica que, cuando el primer nivel está excitado, aún queda un electrón en él. Por lo tanto, en el primer nivel, caben dos electrones.

2.6. Sommerfeld

Observando que las líneas de los espectros están desdobladas, Sommerfeld decidió extender el modelo de Borh incluyendo órbitas elípticas. Aplicando las bien conocidas leyes de la mecánica clásica, obtuvo ya tres de los números cuánticos: uno relaciona con la energía n (el de Borh), uno relacionado con el módulo del momento angular $|\vec{L}|$ y otro relacionado con la componente en el eje Z del momento angular L_z. Las ecuaciones de cuantificación de Sommerfeld son

$$E = \frac{\mu e^4}{2\hbar n^2} \ , \qquad L_z = m\hbar \ , \qquad |\vec{L}| = l\hbar$$

donde $m = -l, \ldots, l$, $k \leq n$ y $n > 0$.

La cuantización de una componente del momento angular se traduce en la cuantización de la orientación de las órbitas: no pueden orientarse en cualquier dirección. Puesto que la elección de el eje Z es propia del observador, debe introducirse en el átomo externamente, por ejemplo mediante un campo magnético. Los electrones, si fueran libres, se colocarían en órbitas perpendiculares al campo, pero dada la cuantificación de Sommerfeld no todos pueden conseguirlo. Por lo tanto, según la orientación, los niveles se desdoblan. Esto se conoce como efecto Zeeman, y está comprobado experimentalmente.

Las predicciones cuantitativas del modelo de Sommerfeld funcionaban parcialmente tan solo en el átomo de hidrógeno.

Capítulo 3

Propiedades ondulatorias de la materia

3.1. Hipótesis de Luis de Broglie

Hasta ahora, hemos visto propiedades corpusculares de la radiación. Vítor Luis de Broglie se atrevió a formular la hipótesis complementaria: las partículas deben comportarse también como ondas. De Broglie supuso que las mismas relaciones entre la energía, momento, longitud de onda y frecuencia válidas para los fotones deberían valer también para otro tipo de partículas, es decir

$$\lambda = \frac{h}{p} \ , \qquad \nu = \frac{E}{h}$$

Según esta hipótesis, la única manera de confinar una onda sin que esta desaparezca es que se sitúe en una onda estacionaria. Por lo tanto, cuando un electrón ligado a un átomo, debe formar una onda estacionaria, en la cual la longitud de la órbita ha de ser un múltiplo de la longitud de onda

$$l = n\lambda \longrightarrow 2\pi r = n\frac{h}{p} \longrightarrow p = \frac{nh}{2\pi r}$$

Si la órbita es circular se cumple $|\vec{L}| = rp$ y, por tanto

$$|\vec{L}| = n\frac{h}{2\pi} = n\hbar$$

ecuación que coincide con la hipótesis cuántica de Borh.

3.2. Principio de incertidumbre de Heisemberg

Recordemos la definición de la transformada de Fourier, directa e inversa

$$y(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{y}(\omega) \mathrm{e}^{i\omega t} \frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi} \ , \qquad \tilde{y}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} y(t) \mathrm{e}^{-i\omega t} \mathrm{d}\omega$$

Dado que una onda no puede ser de infinita longitud (como suponemos idealmente), no puede nunca ser realmente monocromática. Supongamos una onda del tipo

$$y(t) = \begin{cases} \cos\omega_0 t & \text{si } |t| \leq T/2 \\ 0 & \text{si } |t| > T/2 \end{cases}$$

El espectro de frecuencias vendrá dado por la transformada de Fourier

$$\tilde{y}(\omega) = \frac{T}{2}\left[\frac{\sin(\omega-\omega_0)\frac{T}{2}}{(\omega-\omega_0)\frac{T}{2}} + \frac{\sin(\omega+\omega_0)\frac{T}{2}}{(\omega+\omega_0)\frac{T}{2}}\right]$$

El espectro de frecuencias presenta dos picos (simétricos respecto del origen) al rededor de ω_0 cuyo ancho (medido respecto las dos raíces que lo rodean) es

$$\Delta\omega = \frac{2\pi}{\Delta T/2}$$

donde ΔT es la duración temporal del pulso, que tomaremos igual al periodo de oscilación. Se obtiene la relación

$$\Delta\omega\Delta T = 4\pi$$

Según la hipótesis de Plank y Einstein $E = \hbar\omega$, es decir

$$\Delta E\Delta t = 4\pi\hbar$$

Este tipo de relaciones es habitual cuando se trabaja con variables conjugadas según una transformada de Fourier. En general, el producto de las desviaciones tendrá siempre un valor mínimo. Esto se conoce como principio de incertidumbre de Heisemberg, e implica que el valor de dos cantidades conjugadas según una transformación de Fourier no pueden conocerse con precisión arbitraria simultáneamente. Los ejemplos más habituales son

$$\Delta E\Delta t \geq \frac{\hbar}{2}\,, \qquad \Delta x\Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$

El principio de indeterminación de energía y tiempo implica que, como los fotones emitidos en una transición no pueden ser indefinidos, su duración temporal será finita (los niveles se desexcitan en 10^{-8} s) y la indeterminación en la energía no será nula. Si la energía de los fotones no esta determinada, tampoco lo estará la energía de los niveles. Dicho de otra manera, si la energía de los niveles no esta perfectamente determinada, no pueden ser estables.

Capítulo 4

Ecuación de Schödinger

4.1. Introducción a la Ecuación de Schödinger

De acuerdo con De Broglie, si los electrones se comportan como ondas estacionarias, debe existir una ecuación de ondas de modos normales. Suponiendo que los modos normales son análogos a los de una cuerda, la ecuación debe ser del tipo

$$X'' + k^2 X = 0$$

Donde el número de ondas cumple

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi}{h/p} = \frac{p}{\hbar}$$

Por otra parte, podemos escribir el momento lineal p en función de la energía total del electrón según

$$E = T + V = \frac{p^2}{2\mu} + V(x) \longrightarrow p^2 = 2\mu\Big(E - V(x)\Big)$$

Con lo que nos queda la *ecuación de Schödinger independiente del tiempo:*

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2X(x)}{\mathrm{d}x^2} + V(x)X(x) = EX(x)$$

Del mismo modo que en el caso de la cuerda, la ecuación de modos debería poder deducirse por separación de variables de una ecuación general, que no contuviera las cantidades de separación cuantizadas (en este caso, la energía). Si suponemos que las ondas de electrones vienen definidas por una función de onda del tipo $\psi(x,t) = X(x)T(t)$, la ecuación general hallada por Schödinger (y cuya validez viene tan solo justificada experimentalmente, ya que no es la única ecuación que da lugar a la ecuación de modos separada) es

$$i\hbar\frac{\partial\psi(x,t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x)\psi(x,t)$$

El significado de la función de onda ha sido cuestionado por muchos físicos. La interpretación ortodoxa más comúnmente aceptada es que la cantidad $\Big|\psi(x,t)\Big|^2\mathrm{d}x$ representa la probabilidad de encontrar la partícula entre la posición x y $x + \mathrm{d}x$ en el instante t. Es decir, la magnitud $\rho(x,t) = \Big|\psi(x,t)\Big|^2$ actúa como una densidad de probabilidad, y por tanto deberá cumplir la condición de normalización

$$\int_{-\infty}^{\infty}\Big|\psi(x,t)\Big|^2\mathrm{d}x = 1$$

Para obtener de nuevo la ecuación de modos, podemos suponer que la dependencia del tiempo es oscilatoria, es decir

$$\psi(x,t) = X(x)\mathrm{e}^{-i\frac{Et}{\hbar}}$$

con lo que la distribución de probabilidad queda como

$$\rho(x,t) = \left|X(x)\mathrm{e}^{-i\frac{Et}{\hbar}}\right|^2 = \left|X(x)\right|^2$$

4.2. Espectro de energía

Podemos entender la ecuación de Schödinger como una ecuación de valores propios para un operador diferencial. En este caso, los valores propios son los diferentes niveles de energía permitidos, por lo que el operador diferencial está asociado a la magnitud observable "energía".

Según esta filosofía, cada magnitud física m tendrá asociada un operador diferencial M tal que sus valores propios son los valores permitidos de la magnitud,

$$M\psi = m_n\psi$$

Dado que el momento lineal de una partícula se puede escribir $p = h/\lambda = \hbar k$, debemos hallar un operador que al ser aplicado a una función de onda nos de un valor propio $M_k = \hbar k$. El operador encontrado por Schödinger (avalado por la experimentación) es

$$p \leftrightarrow -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$$

con lo que el operador asociado a la energía será

$$E = \frac{p^2}{2\mu} + V \leftrightarrow -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V$$

Además, según los teoremas generales para ecuaciones de valores propios, si tenemos dos funciones de onda $X(x)_i$ i $X(x)_j$ asociadas a energías (valores propios) diferentes, se tiene la condición de ortogonalidad

$$\int X(x)_i^* X(x)_j \mathrm{d}x = \delta_{ij}$$

4.3. Pozo de potencial

Un pozo de potencial esta caracterizado por una función potencial del tipo

$$V(x) = \begin{cases} V_0 \text{ si } |x| \geq a/2 \\ 0 \text{ si } |x| \leq a/2 \end{cases}$$

El espacio queda dividido en tres zonas, (I) izquierda del pozo, (II) interior del pozo y (III) derecha del pozo. La solución a la ecuación de Schödinger en cada zona, si consideramos estados ligados con $E < V_0$, vienen dadas por

$$X(x) = \begin{cases} A\mathrm{e}^{\alpha x} + A'\mathrm{e}^{-\alpha x} & \text{si } x \leq -a/2 \\ C\mathrm{e}^{ikx} + D\mathrm{e}^{-ikx} & \text{si } |x| \leq a/2 \\ B'\mathrm{e}^{\alpha x} + B\mathrm{e}^{-\alpha x} & \text{si } x \geq a/2 \end{cases}$$

donde

$$k^2 = \frac{2\mu}{\hbar^2}E \ , \qquad \alpha^2 = \frac{2\mu}{\hbar^2}(V_0 - E)$$

En un estado ligado, si la partícula no debe poder escapar totalmente del pozo, por lo que las condiciones de contorno son

$$X(x \to \infty) \to 0 \ , \qquad X(x \to -\infty) \to 0$$

Estas condiciones nos fijan $A' = B' = 0$. Además, como en la ecuación de modos normales aparecen derivadas segundas y el potencial tan solo presenta singularidades de salto, las soluciones y sus derivadas deben ser continuas

$$X(\pm a^+/2) = X(\pm a^-/2) \ , \qquad X'(\pm a^+/2) = X'(\pm a^-/2)$$

Como tanto el potencial como la ecuación tienen simetría de paridad, también la tendrán las soluciones, $X(x) = \pm X(-x)$, y existirán soluciones pares y impares.

Las soluciones pares serán

$$X(|x|) = \begin{cases} A\cos k|x| & \text{si } |x| \leq a/2 \\ A\cos \frac{ka}{2} \mathrm{e}^{-\alpha|x-a/2|} & \text{si } |x| \geq a/2 \end{cases}$$

donde la constante de normalización A depende de la energía

$$A = \frac{\sqrt{2/a}}{\sqrt{1 + \frac{\sin ka}{ka} + \frac{2}{\alpha a}\cos^2\frac{ka}{2}}}$$

Las condiciones de continuidad exigen

$$\operatorname{tg}\frac{ka}{2} = \frac{\alpha}{k}$$

ecuación que determinará los valores posibles de la energía.

Por otra parte, las soluciones impares serán

$$X(x) = \begin{cases} C\sin k|x| & \text{si } |x| \leq a/2 \\ C\sin \frac{ka}{2} \mathrm{e}^{-\alpha(x-a/2)} & \text{si } |x| \geq a/2 \\ -X(-x) & \text{si } x < 0 \end{cases}$$

donde la constante de normalización C depende de la energía a través de k y α según

$$C = \frac{\sqrt{2/a}}{\sqrt{1 - \frac{\sin ka}{ka} + \frac{2}{\alpha a}\sin^2\frac{ka}{2}}}$$

Las condiciones de suavidad ahora nos imponen la ley de cuantización

$$\operatorname{tg}\frac{ka}{2} = -\frac{k}{\alpha}$$

Se puede ver que siempre existe al menos una solución (par). Además, las soluciones están ordenadas, de menor a mayor energía, siguiendo siempre la secuencia par, impar, par...

Si definimos los parámetros del pozo

$$\theta = \frac{ka}{2} \ , \qquad \theta_0 = \sqrt{\frac{\mu V_0 a^2}{2\hbar^2}}$$

podemos escribir el potencial y la energía de cada modo según

$$V_0 = \frac{2\hbar^2}{\mu a^2}\theta_0^2 \ , \qquad E = \frac{2\hbar}{\mu a^2}\theta^2 = V_0\left(\frac{\theta}{\theta_0}\right)^2$$

mientras que las condiciones de cuantización, que nos permitirán conocer los valores posibles de θ son

$$\text{(pares)} \quad \operatorname{tg}\theta = \sqrt{\left(\frac{\theta_0}{\theta}\right)^2 - 1} \ , \qquad \text{(impares)} \quad \operatorname{cotg}\theta = -\sqrt{\left(\frac{\theta_0}{\theta}\right)^2 - 1}$$

4.3.1. Oscilador armónico

El potencial de oscilador armónico se puede escribir

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2 = \frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2$$

con lo que la ecuación de Schödinger independiente del tiempo es

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}X'' + \frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2 X = EX$$

Para poder escribir la ecuación de forma adimensional, definimos los parámetros

$$\alpha = \sqrt{\frac{2\mu\omega}{\hbar}} \;, \qquad E = \left(\lambda + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega$$

si hacemos el cambio de variables $\xi = \alpha x$ (sin dimensiones), podemos escribir la ecuación como

$$\left[\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\xi^2} + \left(\lambda + \frac{1}{2} - \frac{1}{4}\xi^2\right)\right] X = 0$$

De nuevo, las condiciones de contorno son $X(\pm\infty) = 0$. Las soluciones de esta ecuación solo pueden ser normalizadas si λ es igual a un número entero $\lambda = n = 0, 1, 2, \ldots$. La solución, una vez normalizada, resulta ser

$$X_n(x) = \left(\frac{\sqrt{2\pi}}{2\mu}2^n n!\right)^{-1/2} \mathrm{e}^{-\frac{1}{4}\xi^2} H_n\left(\frac{\xi}{\sqrt{2}}\right)$$

donde H_n son los polinomios de Hermite, definidos por la formula de Rodrígues

$$H_n(z) = (-1)^n \mathrm{e}^{z^2} \frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}z^n}\mathrm{e}^{-z^2}$$

y los niveles de energía permitidos son

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

4.4. Estados no ligados

Volviendo al potencial de pozo, que ocurre si la energía es mayor que la barrera de potencial? En este caso, la solución puede escribirse como

$$X(x) = \begin{cases} A\mathrm{e}^{ik'x} + B\mathrm{e}^{-ik'x} & \text{si} \quad x \le -a/2 \\ C\mathrm{e}^{ikx} + D\mathrm{e}^{-ikx} & \text{si} \; -a/2 \le x \le a/2 \\ F\mathrm{e}^{ik'x} + G\mathrm{e}^{-ik'x} & \text{si} \quad x \ge a/2 \end{cases}$$

donde

$$k'^2 = \frac{2\mu}{\hbar^2}(V_0 - E) \;, \qquad k^2 = \frac{2\mu}{\hbar^2}E$$

Si todas las partículas son emitidas desde la izquierda, no existe ninguna fuente en el lugar positivo de donde pueden venir partículas en dirección regresiva, es decir $G = 0$. Las condiciones de suavidad nos permiten hallar las constantes las demás constantes en función del flujo de partículas incidentes A. En realidad, tan solo nos interesan las constantes B i F, que resultan ser

$$B = A\frac{k'^2 - k^2}{k^2 + k'^2 + 2ik'k\operatorname{cotg} ka} \;, \qquad F = A\frac{2ikk'/\sin ka}{k^2 + k'^2 + 2ikk'\operatorname{cotg} ka}$$

El coeficiente de transmisión de partículas viene dado por

$$T = \left|\frac{F}{A}\right|^2 = \frac{4k^2k'^2}{(k^2 - k'^2)\sin^2 ka + 4k^2k'^2}$$

Mientras que el coeficiente de reflexión resulta ser

$$R = \left|\frac{B}{A}\right|^2 = 1 - T = \frac{(k^2 - k'^2)\sin^2 ka}{(k^2 - k'^2)\sin^2 ka + 4k^2k'^2}$$

El coeficiente de reflexión se anula si

$$\sin ka = n\pi \longrightarrow ka = n\pi$$

es decir, si la longitud del pozo es un múltiplo de la longitud de onda der la partícula en cuestión.

4.5. Barrera de potencial

Podemos modelizar una barrera de potencial cuadrada por la función

$$V(x) = V_0\,\theta(a/2 - x)\,\theta(a/2 + x)$$

donde $\theta(x)$ es la función paso de Heaviside.

Si suponemos $E \leq V_0$ y procediendo de manera similar al apartado anterior, obtenemos el coeficiente de transmisión

$$T = \frac{4\beta^2k^2}{(\beta^2 + k^2)^2\sinh^2\beta a + 4\beta^2k^2}$$

donde

$$\beta^2 = -k'^2 = \frac{2\mu}{\hbar}(V_0 - E)\ , \qquad k^2 = \frac{2\mu}{\hbar}E$$

Vemos que en ningún caso podemos obtener $T = 0$, por lo que, aun teniendo energías inferiores a la barrera, las partículas tienen cierta probabilidad de atravesar la barrera.

En el caso que $E \geq V_0$, obtenemos

$$T = \frac{4k^2k'^2}{(k^2 - k'^2)^2\sin^2 k'a + 4k'^2k^2}$$

Capítulo 5

Átomos con un electrón

5.1. Ecuación de Schödinger en tres dimensiones

Recordemos que, en una dimensión, el operador asociado a la energía se define a partir del operador del momento lineal, para poder escribir la ecuación de Schödinger debemos extender la definición del operador de momento lineal a tres dimensiones.

Puesto que en una dimensión, el operador del momento lineal se define como una derivación respecto la variable, resulta lógico escribir el momento lineal en tres dimensiones como

$$\vec{p} \longleftrightarrow -i\hbar\vec{\nabla}$$

y, por lo tanto, la ecuación de Schödinger en varias dimensiones se escribe como

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(\vec{r})\right] X(\vec{r}) = EX(\vec{r})$$

Por otra parte, en tres dimensiones también cabe definir el momento angular $\vec{L} = \vec{r}\times\vec{p}$. De la misma forma que anteriormente, podemos encontrar los operadores asociados a cada una de sus componentes, que en coordenadas esféricas (r, θ, φ) se escriben

$$\begin{aligned}
L_x &= i\hbar\left(\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} - \operatorname{cotg}\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)\\
L_y &= i\hbar\left(-\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} + \operatorname{cotg}\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)\\
L_z &= -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}
\end{aligned}$$

observemos que $\vec{L}$ no depende de la coordenada radial r. El cuadrado del vector vendrá dado por

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

5.2. Potenciales radiales

Entendemos por potencial radial aquél que tan solo depende de la distancia r a un centro de fuerzas. En estos caso, podemos aprovechar la simetría esférica del potencial nos permite utilizar coordenadas esféricas para estudiarlo (r, θ, φ). En estas circunstancias, el operador laplaciano se escribe

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

Vemos que la expresión anterior es la misma que la del momento angular, por lo que podemos escribir

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r - \frac{1}{r^2}\frac{L^2}{\hbar^2}$$

Si suponemos una separación de variables de la ecuación de Schödinger del tipo

$$X(\vec{r}) = f(r)Y(\theta,\varphi)$$

obtenemos la ecuación separada para los ángulos

$$L^2(\theta,\varphi)Y = C\hbar^2 Y(\theta,\varphi)$$

que nos indica la cuantización de L^2 de un modo similar al modelo de Borh. Si suponemos otra separación del tipo $Y = \Theta(\theta)\Phi(\varphi)$, obtenemos las ecuaciones separadas

$$\left\{\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}\left(\sin\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}\right) + C - \frac{m^2}{\sin^2\theta}\right\}\Theta(\theta) = 0\ , \qquad \frac{\mathrm{d}^2\Phi}{\mathrm{d}\varphi^2} = -m^2\Phi$$

La última de estas ecuaciones tiene por solución general

$$\Phi = A\mathrm{e}^{im\varphi} + B\mathrm{e}^{-im\varphi}$$

Aplicando el operador L_z a esta solución obtenemos

$$L_z\Phi = m\hbar\Phi$$

es decir, la componente L_z está cuantizada con valores $m\hbar$.

Las soluciones a estas ecuaciones para $Y(\theta,\varphi)$ se conocen como armónicos esféricos, que tan solo tienen sentido para los valores $C = l(l+1)$, con $l = 0, 1, 2, \ldots$ entero, i para $m = -l, 1-l, \ldots, 0, \ldots, l-1, l$. Los armónicos esféricos se pueden escribir como

$$Y_{lm}(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}P_l^m(\cos\theta)\mathrm{e}^{im\varphi}\ , \qquad Y_{l,-m} = (-1)^m Y^*_{l,m}$$

donde $P_l^m(z)$ son los polinomios asociados de Legendre, definidos por la formula de Rodríges

$$P_l^m(z) = \frac{(-1)^m}{2^l l!}(1-z^2)^{m/2}\frac{\mathrm{d}^{l+m}}{\mathrm{d}z^{l+m}}(z^2-1)^l$$

La condición de ortogonalidad de los armónicos esféricos es

$$\int Y^*_{l'm'}(\theta,\varphi)Y_{lm}(\theta,\varphi)\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi = \delta_{l'l}\delta_{m'm}$$

Por lo tanto, para todos los los potenciales radiales, tenemos cuantizado el modulo del momento angular y también una de sus componentes,

$$L^2 Y(\theta,\varphi) = l(l+1)\hbar^2 Y(\theta,\varphi)\ , \qquad L_z Y(\theta,\varphi) = m\hbar Y(\theta,\varphi)$$

como $|m| \leq l < \sqrt{l(l+1)}$, el momento angular nunca podrá ir en la dirección del eje Z. Esto es una consecuencia de un principio de indeterminación existente entre dos componentes diferentes componentes del momento angular, por lo que la mínima componente en la dirección perpendicular al eje Z es consecuencia del principio de incertidumbre.

5.3. Átomos con un electrón

En un átomo con un solo electrón, no existe apantallamiento de la carga del núcleo y el potencial viene dado por

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r}$$

Si suponemos una separación de variables del tipo

$$X(\vec{r}) = \frac{R(r)}{r}Y(\theta, \varphi)$$

la ecuación radial es

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2} + V(R) + \frac{l(l+1)}{2\mu r^2}\right]R(r) = ER(r)$$

Para escribir la ecuación en forma adimensional, definimos

$$a = \frac{\hbar}{\mu Z e^2}\ , \qquad E = -\frac{\mu Z^2 e^4}{2\hbar^2}\frac{1}{\lambda^2}$$

y realizamos el cambio de variable $\xi = r/a$, con lo que la ecuación resulta

$$\left[\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\xi^2} - \frac{l(l+1)}{\xi^2} + \frac{2}{\xi} - \frac{1}{\lambda^2}\right]R(r) = 0$$

Las condiciones de contorno deben ser $R(r \to 0) = R(r \to \infty) = 0$. Las soluciones de esta ecuación resultan tener solamente significado si λ es un entero que podemos llamar $n = 1, 2, \ldots$, por lo tanto, los niveles energéticos resultan ser los de Borh

$$E = -\frac{\mu Z^2 e^4}{2\hbar^2}\frac{1}{n^2}$$

La solución, normalizada, resulta ser

$$R_{nl}(r) = \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2na[(n+l)!]^3}\left(\frac{2}{n}\right)^{2l+3}}\xi^{l+1}\mathcal{L}_{n+l}^{2l+1}\mathrm{e}^{-\xi/n}$$

donde $\mathcal{L}_p^q(z)$ es un polinomio asociado de Laguerre, definidos por la formula de Rodrigues

$$\mathcal{L}_p^q(z) = \frac{\mathrm{d}^q}{\mathrm{d}z^q}\mathcal{L}_p(z)\ , \qquad \mathcal{L}_p(x) = \mathrm{e}^z\frac{\mathrm{d}^p}{\mathrm{d}z^p}(z^p\mathrm{e}^{-z})$$

mientras que la condición de ortogonalidad resulta ser la acostumbrada

$$\int_0^\infty R_{nl}^*(r)R_{n'l'}(r)\mathrm{d}r = \delta_{n'n}\delta_{l'l}$$

En resumen, hemos encontrado tres numeros cuánticos: el número cuántico principal (de Borh) $n = 1, 2, \ldots$, que influye a la energía; el número cuántico secundario $l = 0, 1, \ldots, n-1$, que influye en el modulo del momento angular; y el tercer número cuántico $m = -l, \ldots, 0, \ldots, l$, que influye a la componente z del momento angular.

Como tan solo el número cuántico principal influye en la energía, varios cada nivel energético constará de diversos subniveles, es decir, la energía está degenerada. La degeneración vendrá dada por

$$\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1) = n^2$$