

# Postulados de la Mecánica Cuántica

# Postulado I

El estado de un sistema mecanocúántico de un sistema de  $N$  partículas está completamente especificado por una función de onda  $\Psi(q_1, q_2, \dots, q_N, t)$ . La probabilidad de que una partícula se encuentre al tiempo  $t_0$  en un intervalo espacial anchura  $dq$  centrada en  $q_0$  esta dada por:

$$|\Psi(q, t_0)|^2 dq.$$

# Requisitos para $\Psi$

La función de onda debe cumplir con los siguientes requisitos:

- ❖ Tiene que ser continua
- ❖ deber ser unievaluada
- ❖ debe ser cuadrado integrable
- ❖ debe tender a cero para  $\pm\infty$

# Normalización

Condición de normalización:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \psi d\tau = \int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 d\tau = 1 \quad (1)$$

# Postulado II

*A todo observable físico le corresponde un operador mecánico cuántico lineal y hermítico. El operador puede ser encontrado al hacer los siguientes reemplazos:*

- ❖ *Cada coordenada cartesiana  $q$  es reemplazada por el operador que multiplica por  $q$*
- ❖ *Cada componente cartesiano del momento lineal es reemplazado por  $-i\hbar \frac{\partial}{\partial q}$*

# Operador energía

- Podemos transformar el Hamiltoniano clásico a un operador mecánico cuántico:

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

# Postulado III

¿ Como se relacionan los operadores mecánico cuánticos con las respectivas propiedades del sistema?

*Cada operador mecano cuántico  $B$  tiene su propio set de funciones propias  $g_i$  y valores propios  $b_i$  tal que:*

$$\hat{B}f_i = b_i f_i \quad (2)$$

Los únicos posibles resultados de la medición de la propiedad  $B$  es uno de los valores propios  $b_i$

# Postulado IV

*Si  $\hat{B}$  es un operador Hermítico lineal que representa un observable físico, entonces las funciones propias de  $g_i$  de  $\hat{B}$  forman un conjunto completo*

Es posible expandir la función de onda como una superposición de funciones propias ortonormales de cualquier operador mecano-cuántico.

$$\Psi = \sum_i c_i g_i \quad (3)$$



# Postulado V

Si el sistema esta en un estado descrito por la función de onda  $\Psi(x)$ , y se mide el valor del observable  $B$  una vez en cada uno de los sistemas preparados idénticamente, el valor medio (valor esperado) de todas esas medidas viene dado por:

$$\langle B \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x) \hat{B} \Psi(x)}{\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x) \Psi(x)} \quad (4)$$

# Postulado VI

*Podemos encontrar una función de estado mecano-cuántica al resolver la ecuación de la onda:*

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = \hat{H}\Psi(x, t) \quad (5)$$

Cuando el Hamiltoniano es independiente del tiempo, podemos encontrar estados de energía definida al solucionar:

$$\hat{H}\Psi(x) = E\Psi(x) \quad (6)$$

# Momento Angular en la física clásica

$$\mathbf{r} = (x, y, z)$$

$$\mathbf{v} = \left( \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

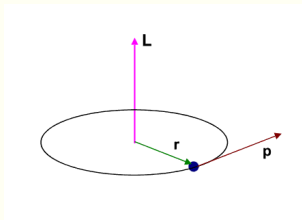
$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times m \times \mathbf{v}$$

$$\mathbf{L} = (L_x, L_y, L_z)$$

$$L_x = yp_z - zp_y$$

$$L_y = zp_x - xp_z$$

$$L_z = xp_y - yp_x$$



# Momento Angular en la física clásica

Mecánica clásica

$$\mathbf{L} = (L_x, L_y, L_z)$$

$$L_x = yp_z - zp_y$$

$$L_y = zp_x - xp_z$$

$$L_z = xp_y - yp_x$$

Mecánica cuántica

$$\hat{L}_x = -i\hbar(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y})$$

$$\hat{L}_y = -i\hbar(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z})$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x})$$

$$\hat{L}^2 = |L|^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 \quad (7)$$

# Comutador de operadores

Se puede demostrar que si dos operadores  $\hat{A}$  y  $\hat{B}$  conmutan, poseen un set de funciones propias  $\psi_n$  tal que:

$$\hat{A}\psi_n = \hat{a}\psi_n$$

$$\hat{B}\psi_n = \hat{b}\psi_n$$

Si es posible encontrar  $\psi$ , se puede determinar la propiedad física (observable) asociada a  $\hat{A}$  y  $\hat{B}$  con EXACTITUD.

# Conmutadores del momento angular

$$[L_x, L_y] = i\hbar L_z$$

$$[L_z, L_x] = i\hbar L_y$$

$$[L_y, L_z] = i\hbar L_x$$

No conmutan :( ...Pero ...

$$[L^2, L_y] = 0$$

$$[L^2, L_x] = 0$$

$$[L^2, L_z] = 0$$

Yay!! :)

# Momento angular en MC

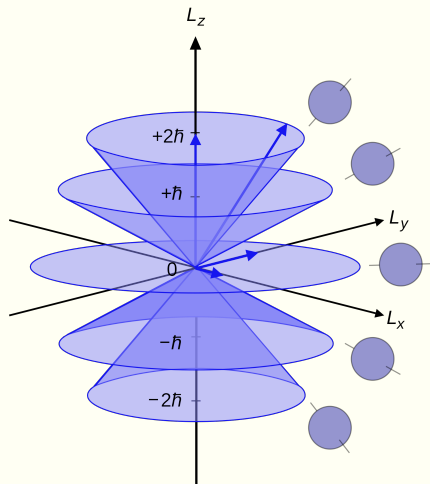
Es posible encontrar un set de funciones propias para  $\hat{L}^2$  y  $\hat{L}_z$ , y determinar su valor de manera exacta!!

$$\hat{L}^2 Y_l^m(\theta, \phi) = l(l+1)\hbar^2 Y_l^m(\theta, \phi) \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

$$\hat{L}_z Y_l^m(\theta, \phi) = m\hbar Y_l^m(\theta, \phi) \quad m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$$

$$Y_l^m(\theta, \phi) = T_m(\phi) S_{l,m}(\theta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \text{sen}^{|m|}(\theta) \sum_{j=1,3,5..}^{l-|m|} a_j \cos^j(\theta)$$

# Momento angular en MC





# Problema de fuerza central

Fuerza central  $\longrightarrow$  Potencial esféricamente simétrico

El Hamiltoniano  $\hat{H}$  en coordenadas esféricas es:

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

$$\hat{H} = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r^2\hbar}\hat{L}^2 + V(\mathbf{r})$$

¿ Conmuta con  $\hat{L}^2$  y  $\hat{L}_z$  ?

$$[\hat{H}, \hat{L}_z] = 0$$

$$[\hat{H}, \hat{L}^2] = 0$$

# Funciones propias de $\hat{H}$

Existe un set de funciones propias que son SIMULTANEAMENTE funciones propias de  $\hat{H}$ ,  $\hat{L}^2$ ,  $\hat{L}_z$

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \phi) \quad (8)$$

$$\hat{H}\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = E\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) \quad (9)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}(R'' + \frac{1}{r}R') + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2}R + V(r)R = ER \quad (10)$$

# Funciones Radiales y Harmónicos esféricos

$$R_{10} = 2 \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-Zr/a_0}$$

$$R_{21} = \frac{1}{\sqrt{3}} \left( \frac{Z}{2a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left( \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-Zr/2a_0}$$

$$R_{20} = 2 \left( \frac{Z}{2a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left( 1 - \frac{Zr}{2a_0} \right) e^{-Zr/2a_0}$$

$$l = 0$$

$$Y_0^0(\theta, \varphi) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{\pi}}$$

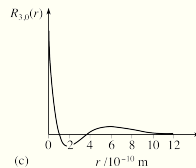
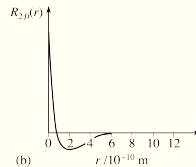
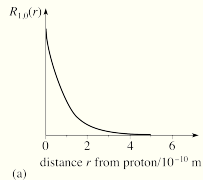
$$l = 1$$

$$Y_1^{-1}(\theta, \varphi) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \cdot e^{-i\varphi} \cdot \sin \theta = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \cdot \frac{(x - iy)}{r}$$

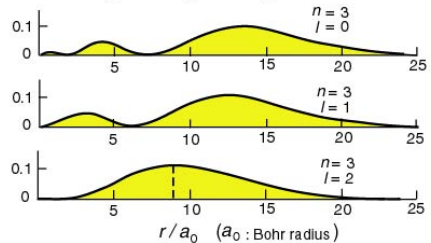
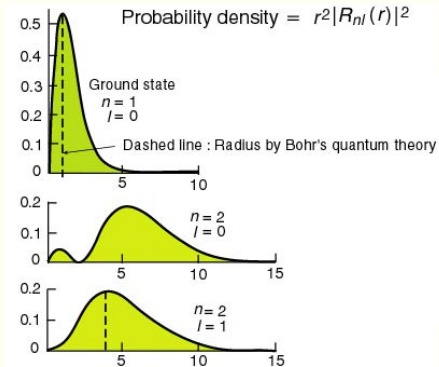
$$Y_1^0(\theta, \varphi) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cdot \cos \theta = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cdot \frac{z}{r}$$

$$Y_1^1(\theta, \varphi) = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \cdot e^{i\varphi} \cdot \sin \theta = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \cdot \frac{(x + iy)}{r}$$

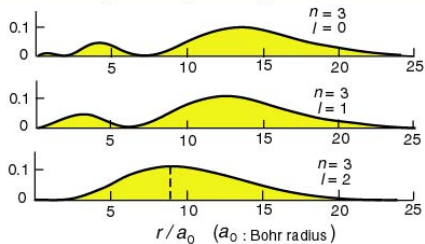
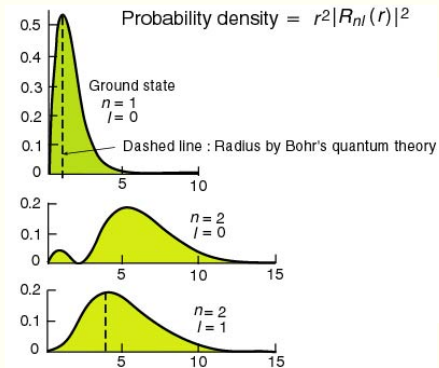
# Estados ligados



# Probabilidad de distribución radial



# La cuspe electron-núcleo



# Espin electronico

- ❖ El electron tiene un momento angular intrínstico, aparte del momento angular debido a su movimiento alrededor del núcleo.

# Espin electronico

- ❖ El electron tiene un momento angular intrínstico, aparte del momento angular debido a su movimiento alrededor del núcleo.
- ❖ En mecánica cuántica relativista el espín surge naturalmente, en mecánica cuántica no relativista, se debe introducir como una hipótesis.



# Espin electrónico

- ❖ El electrón tiene un momento angular intrínseco, aparte del momento angular debido a su movimiento alrededor del núcleo.
- ❖ En mecánica cuántica relativista el espín surge naturalmente, en mecánica cuántica no relativista, se debe introducir como una hipótesis.
- ❖ Como el espín no tiene análogo clásico no se puede construir usando el postulado III de la mecánica cuántica.

# Espin electronico

- ❖ El electron tiene un momento angular intrínstico, aparte del momento angular debido a su movimiento alrededor del núcleo.
- ❖ En mecánica cuántica relativista el espín surge naturalmente, en mecánica cuántica no relativista, se debe introducir como una hipótesis.
- ❖ Como el espín no tiene análogo clásico no se puede construir usando el postulado III de la mecánica cuántica.
- ❖ Análogo a los operadores de momento angular  $L^2, L_x, L_y, L_z$ , se construyen operadores de momento angular de espín,  $S^2, S_x, S_y, S_z$ , lineales y hermíticos.

# Postulado adicional

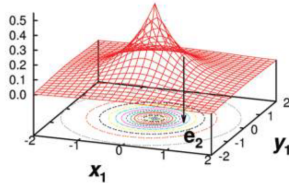
La función de onda de un sistema de electrones es simétrica con respecto al intercambio de coordenadas:

- ❖ partículas con espines ( $s$ ) fraccionarios  $\rightarrow$  fermiones, función de onda antisimétrica
- ❖ partículas con espines ( $s$ ) enteros  $\rightarrow$  bosones, función de onda simétrica

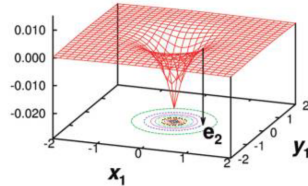
# Agregando un electron: El átomo de Helio

# Funciones de onda de estados excitados del Helio

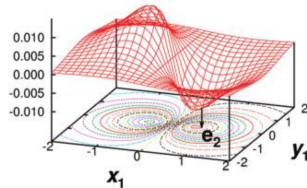
(a)  $\text{Cl } (1s2s2p)$



(b)  $2s$  correlation



(c)  $2p$  correlation



(d)  $2s+2p$  correlation

