

TEMAS DE FÍSICA

# Mecánica cuántica



---

# Mecánica cuántica

MANUEL DE LLANO

---

FACULTAD DE CIENCIAS, UNAM

---



Llano, Manuel de, autor.

Mecánica cuántica / Manuel de Llano. -- 3a edición. -- México, Distrito Federal : Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Ciencias, 2015.

vii, 306 p. : ilustraciones ; 22 cm. -- (Temas de física)

Bibliografía: páginas 299-300

ISBN 978-607-02-6365-1

1. Teoría cuántica. 2. Mecánica. 3. Física - Problemas, ejercicios, etc. I. Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Ciencias. II. Título. III. Serie.

530.12-scdd21

Biblioteca Nacional de México

## Mecánica cuántica

1a. edición, 1996

2a. edición, 2002

3a. edición, 15 de enero de 2015

© D. R. 2015. Universidad Nacional Autónoma de México  
Facultad de Ciencias.  
Ciudad Universitaria. Delegación Coyoacán.  
C. P. 04510. México, Distrito Federal.

editoriales@ciencias.unam.mx

ISBN: 978-607-02-6365-1

Diseño de portada: Laura Uribe

Tipografía, edición y figuras: Pablo Rosell

Prohibida la reproducción, total o parcial de la obra, por cualquier medio, sin la autorización por escrito del titular de los derechos patrimoniales.

Impreso y hecho en México

# ÍNDICE GENERAL

<b>Prefacio</b>	<b>v</b>
<b>1. Preliminares</b>	<b>1</b>
1.1. Ecuación de Schrödinger . . . . .	1
1.2. Óptica ondulatoria y óptica geométrica . . . . .	4
1.2.1. La mecánica clásica como caso límite de la mecánica cuántica . . . . .	7
1.3. Interpretación física de la función de onda . . . . .	10
1.3.1. Conexión con la mecánica de Newton . . . . .	14
1.3.2. Representación espacial y representación momental . . . . .	15
1.3.3. Completez . . . . .	16
1.4. Operadores . . . . .	19
1.5. Operadores hermitianos . . . . .	20
1.6. El principio de incertidumbre . . . . .	23
1.7. Paquetes de onda . . . . .	28
1.8. Tres enfoques de un sistema cuántico . . . . .	35
<b>2. Potenciales y barreras unidimensionales</b>	<b>41</b>
2.1. Continuidad de la función de onda y de sus deri- vadas . . . . .	41
2.2. Pozo rectangular . . . . .	43
2.3. El potencial delta atractivo . . . . .	47
2.4. Transmisión por barreras . . . . .	48
2.4.1. Barrera rectangular . . . . .	48
2.4.2. Decaimiento alfa . . . . .	53

2.4.3. Reflexión de electrones en el interior de un metal . . . . .	55
2.5. Pozo doble y el reloj atómico . . . . .	57
2.6. Potencial periódico y bandas de energía . . . . .	62
2.7. El oscilador armónico . . . . .	66
2.8. Degeneración de niveles . . . . .	71
<b>3. El oscilador armónico y sus aplicaciones</b>	<b>75</b>
3.1. Completez del conjunto de funciones del oscilador . . . . .	75
3.2. Segunda cuantización . . . . .	76
3.2.1. Cadena lineal de masas: fonones . . . . .	80
3.2.2. Campo electromagnético: fotones . . . . .	85
3.3. Estados coherentes . . . . .	89
3.4. Osciladores en un baño térmico . . . . .	91
<b>4. El momento angular</b>	<b>97</b>
4.1. El problema de dos cuerpos . . . . .	97
4.2. Potenciales esféricamente simétricos . . . . .	99
4.3. Las componentes del momento angular . . . . .	102
4.4. Funciones propias del momento angular . . . . .	107
4.5. Armónicos esféricos. . . . .	111
4.6. El momento angular total . . . . .	112
4.7. Espín como un momento angular intrínseco . . . . .	116
<b>5. Movimiento esféricamente simétrico</b>	<b>119</b>
5.1. Introducción . . . . .	119
5.2. Partícula libre y en pozos esféricos . . . . .	120
5.3. El átomo de hidrógeno . . . . .	126
5.4. El potencial de Fues . . . . .	131
5.5. El oscilador armónico y su generalización . . . . .	134
5.6. Algunos potenciales solubles en onda S . . . . .	136
5.6.1. Sistema neutrón-protón . . . . .	137
5.6.2. Potencial de cascarón delta . . . . .	138
5.6.3. Un potencial confinante: Interacción quark-antiquark . . . . .	139

<b>6. Teoría de perturbaciones</b>	<b>143</b>
6.1. Teoría no degenerada . . . . .	143
6.1.1. Ejemplos de primer orden . . . . .	147
6.1.2. Ejemplos de segundo orden . . . . .	152
6.2. Método de Dalgarno y Lewis . . . . .	157
6.2.1. Ejemplo. Efecto Stark . . . . .	158
6.3. Interacción interatómica van der Waals . . . . .	161
6.4. Teoría para niveles degenerados . . . . .	164
6.4.1. Degeneración doble . . . . .	164
6.4.2. Degeneración múltiple . . . . .	168
6.5. Teoría perturbativa para muchos cuerpos . . . . .	173
<b>7. Dispersión</b>	<b>177</b>
7.1. La ecuación integral . . . . .	177
7.2. Serie de perturbaciones y aproximación de Born .	181
7.2.1. Potencial de un átomo hidrogenoide . . .	185
7.3. Ondas parciales . . . . .	186
7.4. Dispersión en onda S . . . . .	190
7.5. Teoría del alcance efectivo . . . . .	193
7.5.1. Pozo y barrera de potencial rectangular .	197
7.5.2. Esfera dura más pozo rectangular . . . .	199
7.5.3. Estados ligados en la teoría de alcance efec- tivo . . . . .	200
7.6. Resonancias . . . . .	201
7.7. Dispersión coulombiana . . . . .	206
7.7.1. Solución cuántica exacta . . . . .	208
7.7.2. Desarrollo en ondas parciales . . . . .	210
7.7.3. Polos de la amplitud . . . . .	213
7.8. Polos de Regge . . . . .	214
<b>8. Métodos de aproximación variacionales y semiclásicos</b>	<b>219</b>
8.1. El principio variacional . . . . .	219
8.1.1. El oscilador armónico unidimensional . . .	220
8.1.2. Pozos atractivos de forma arbitraria . . .	221
8.1.3. El átomo de hidrógeno . . . . .	224
8.1.4. El deuterón . . . . .	224

8.1.5.	El charmonio . . . . .	225
8.1.6.	El helio atómico . . . . .	226
8.1.7.	El ion $H_2^+$ . . . . .	229
8.2.	La aproximación semiclásica WKB . . . . .	233
8.2.1.	Empalme de soluciones . . . . .	238
8.2.2.	El potencial lineal . . . . .	241
8.2.3.	El oscilador armónico . . . . .	243
8.2.4.	Pozos de potencial de la forma $ x ^\alpha$ . . . .	244
8.2.5.	Potenciales centrales . . . . .	246
<b>9.</b>	<b>Sistemas de muchos cuerpos</b>	<b>249</b>
9.1.	Simetría de la función de onda . . . . .	249
9.2.	Gas ideal de fermiones . . . . .	253
9.3.	Estrellas blancas y de neutrones . . . . .	255
9.4.	Aproximación de Hartree-Fock . . . . .	260
9.4.1.	Soluciones de Hartree-Fock triviales . . .	264
9.4.2.	Soluciones Hartree-Fock no triviales . . .	265
9.5.	La aproximación de Thomas-Fermi . . . . .	270
9.6.	Colapso gravitatorio . . . . .	279
	<b>Apéndices</b>	<b>280</b>
	<b>A. Función gama</b>	<b>281</b>
	<b>B. Función hipergeométrica</b>	<b>285</b>
	<b>C. Polinomios de Legendre</b>	<b>289</b>
	<b>D. Funciones de Bessel</b>	<b>293</b>
	<b>E. Función de Airy</b>	<b>295</b>
	<b>Bibliografía</b>	<b>299</b>



## PREFACIO

Es difícil exagerar la importancia de la mecánica cuántica. Se ha dicho que su aplicación más significativa es el transistor. Inventado en 1947 y anunciado en 1948, la primera computadora transistorizada llevaba solo 92 transistores. Esto fue en Manchester, RU en 1953. Se dice que hoy en día se manufacturan anualmente del orden de  $10^{19}$  micro transistores y que esto es del orden de cien veces todos los granos de arroz consumidos en un año por los pocos más de siete mil millones de habitantes de la Tierra. También se estima que un sólo grano de arroz vale más que mil micro transistores, de los cuales hay mil millones sólo en tu teléfono celular.

El propósito de este libro de texto es presentar material didáctico apropiado para una asignatura de un año escolar (o sea, dos semestres) sobre aplicaciones de mecánica cuántica ondulatoria a la física atómica, molecular, nuclear, astrofísica y en general, a la materia condensada. El enfoque de Schrödinger, basado en su célebre ecuación diferencial de onda, es el elemento que unifica el curso, limitándonos por tanto a casos no-relativistas y a sus aplicaciones.

El estudio de este material puede iniciarse en un curso a nivel licenciatura y finalizarse en maestría o doctorado. O bien, suprimiendo algunos temas elementales, podría cubrirse totalmente en un curso a nivel maestría-doctorado o, aún más, adaptarse a un curso enteramente de licenciatura. Permite, por tanto, una amplia flexibilidad en la secuencia y elección de los temas. Como requisito único para aprovechar plenamente el libro está el de haber cursado, además de conocimientos generales de física y cálculo diferencial e

integral, un curso de por lo menos un semestre sobre física moderna, o bien, introducción a la física cuántica, a nivel intermedio.

A través de toda la redacción del texto se intercalan más de cien ejercicios que sirven no solo para ilustrar el material, sino también para completarlo con mayor detalle y en ocasiones, con pasos claves de demostración omitidos en la mayor parte de los textos en uso.

El libro se basa en material acumulado a lo largo de más de 30 años de impartir diversos cursos de mecánica cuántica a nivel tanto de licenciatura como de posgrado en la Facultad de Ciencias así como en el Posgrado de Ciencias e Ingenierías de la Universidad Nacional Autónoma de México y en dos universidades estadounidenses: Southern Illinois y North Dakota State. Así, se espera que sea de interés y utilidad para maestros y/o investigadores en temas de física moderna.

Por su generoso interés y diálogo, el autor agradece a sus colegas académicos, muy en especial al profesor Onofre Rojo y a sus estudiantes de los cursos de mecánica cuántica tanto de licenciatura como de posgrado, en la UNAM y en las universidades estadounidenses Southern Illinois y North Dakota State. Por su ayuda en corregir la primera edición, agradece a Donald H. Galván, Francesca Garcías, Ramiro García, Ángel Plastino y Emmanuel Vallejo. Por su esmerada asistencia técnica y editorial, agradece a Mercedes Perelló Valls, Pablo Rosell, y de manera especial a Israel Chávez Villalpando. Finalmente agradece a su familia por su apoyo constante, particularmente a su querida esposa Susana.

Queda dedicado el libro a todos mis alumnos de mecánica cuántica, quienes motivaron mi interés en el tema.

Esta tercera edición fue corregida y aumentada.

Manuel de Llano  
dellano@unam.mx  
Instituto de Investigaciones en Materiales  
Universidad Nacional Autónoma de México  
Enero de 2015

## PRELIMINARES

### 1.1. Ecuación de Schrödinger

Para establecer la ecuación central de la mecánica ondulatoria, la ecuación de Schrödinger (1926), recordemos la teoría de Planck (1900) sobre la radiación de cuerpo negro. Para describir el efecto fotoeléctrico, Einstein (1905) interpretó la radiación constituida de paquetes de energía

$$E = h\nu \equiv \hbar\omega \qquad \hbar \equiv h/2\pi \qquad (1.1)$$

donde  $\nu$  es la frecuencia de la radiación y  $\hbar = 6.62 \times 10^{-27} \text{ erg}\cdot\text{s}$  la constante de Planck.

Estos *paquetes*, llamados ahora *fotones*, son corpúsculos que viajan con velocidad  $v = c$  (la velocidad de la luz) y, por lo tanto, puede atribuírseles a cada uno de ellos masa en reposo  $m_0 \equiv 0$ . Esto es consecuencia de la relación de Einstein

$$E = mc^2. \qquad (1.2)$$

Dado que el *impulso lineal*  $p = mv = m_0 v / \sqrt{(1 - v^2/c^2)}$  podemos deducir que

$$E^2 = p^2 c^2 + m_0^2 c^4 \qquad (1.3)$$

o bien

$$m_0^2 c^4 = (1 - v^2/c^2) E^2 \xrightarrow{v \rightarrow c} 0. \qquad (1.4)$$

**Ejercicio 1.1.** *a)* Partiendo de la ecuación (1.2) y de la definición de  $p$ , deduzca las ecuaciones (1.3) y (1.4). *b)* ¿Cuál sería la masa  $m_0$  (en

unidades de masa electrónica  $m_e$ ) de los *cuanta* de ondas de radio ( $\lambda \simeq 30$  km) si estos viajasen con  $v \simeq 0.99c$ ? ■

Recordemos también el experimento de Compton (1922) el cual reforzó la idea de Einstein de considerar a la radiación (de rayos  $x$ , en este caso) como fotones. Compton reconoció que el impulso lineal de cada uno de estos, según (1.3) y (1.4), sería

$$p = \frac{E}{c} = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} \quad (1.5)$$

donde la segunda igualdad es (1.1) y la última es sencillamente la relación

$$c = \lambda\nu \quad (1.6)$$

entre la longitud de onda  $\lambda$  y la frecuencia  $\nu$  de la radiación con la velocidad  $c$ . En 1924 de Broglie postuló la dualidad energía-materia afirmando que para una partícula material de masa  $m$  debiera valer, como en (1.5), la relación

$$mv = p = \frac{h}{\lambda} \equiv \hbar k \quad k \equiv \frac{2\pi}{\lambda} \quad (1.7)$$

donde la longitud  $\lambda$  se asocia a las *ondas materiales*. Esta singular idea, que representa un salto enorme, fue confirmada en 1927 por los experimentos de Davison y Germer sobre *difracción de electrones dispersados* por un cristal.

La llamada *relación de dispersión*  $\omega(k)$  de una partícula material libre se obtiene ahora de (1.1), igualada a  $mv^2/2$  y combinada con (1.7)

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (1.8)$$

La *función de onda* en una dimensión  $\Psi(x, t)$  que rige el movimiento de nuestra partícula deberá, por tanto, cumplir con la condición (1.7), así como con el requisito de que

$$\Psi(x, t) \quad \text{sea una función periódica en} \quad (kx - \omega t) \quad (1.9)$$

donde  $(kx - \omega t) \equiv \phi(k)$  es la *fase* de la onda. Ambas condiciones, (1.8) y (1.9), se cumplirán de manera suficiente si

$$\Psi(x, t) = C e^{i(kx - \omega t)} \quad (1.10)$$

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = 0. \quad (1.11)$$

Esta última es la *ecuación de Schrödinger* para una partícula *libre* de masa  $m$ . Dado que la operación del primer término de (1.11) sobre (1.10) da  $\hbar\omega = E = p^2/2m$  y la operación de  $-i\hbar\partial/\partial x$  sobre (1.10) deja  $\hbar k = p$ , asociaremos a los *observables*  $E$  (energía total) y  $p$  (impulso lineal) estos operadores, es decir

$$E \mapsto i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \quad p \mapsto \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \quad (1.12)$$

donde el símbolo  $\mapsto$  significa “corresponde a.” Está claro que en tres dimensiones  $\partial/\partial x$  y  $\partial^2/\partial x^2$  pasan a ser  $\nabla$  y  $\nabla^2$ , respectivamente. Además, si la partícula no es libre sino que se encuentra en un campo de energía potencial  $V(\mathbf{r})$ , generalizamos nuestros operadores así

$$\frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \mapsto -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \equiv H. \quad (1.13)$$

Aquí  $H$  es el *operador hamiltoniano* y corresponde a la energía clásica total (función hamiltoniana) y se asocia

$$\mathbf{p} \mapsto \frac{\hbar}{i} \nabla \quad \mathbf{r} \mapsto \mathbf{r} \quad V(\mathbf{r}) \mapsto V(\mathbf{r}). \quad (1.14)$$

La penúltima asociación, entre el *operador*  $\mathbf{r}$  y la multiplicación por  $\mathbf{r}$ , representa el postulado más sencillo posible. La ecuación de Schrödinger queda entonces como

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r}, t) = H \Psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t}. \quad (1.15)$$

Una indicación de que esta ecuación es la correcta viene del hecho que *en el límite*  $\hbar \rightarrow 0$  se reduce a la ecuación de Hamilton-Jacobi de la mecánica clásica. Pero antes de proceder a este

límite, recordemos otro límite análogo y revelador, a saber, que la óptica geométrica (descripción de fenómenos ópticos por rayos) *es un caso especial* de la *óptica ondulatoria* (descripción por ondas) cuando la longitud de onda de la radiación (comparada con los tamaños de las lentes, ranuras, objetos, etcétera) tiende a cero.

## 1.2. Óptica ondulatoria y óptica geométrica

*El principio de Fermat* afirma que, entre dos puntos espaciales  $l_0$  y  $l_1$ , un rayo luminoso tomará el camino de tal manera que el tiempo empleado en recorrerlo sea el *mínimo*, es decir

$$\delta \int_{l_0}^{l_1} dt = 0. \quad (1.16)$$

En general se tratará de un medio *inhomogéneo*, donde la velocidad de la señal luminosa no será  $c$  (la velocidad de la luz en el vacío) sino  $v(\mathbf{r})$ . Por lo tanto, el intervalo de tiempo empleado en la travesía  $dl$  será

$$\begin{aligned} dt &= \frac{dl}{v(\mathbf{r})} \equiv \frac{n(\mathbf{r})}{c} dl \\ dl &\equiv \sqrt{(dx)^2 + (dy)^2 + (dz)^2} \\ &= dx \sqrt{1 + y'^2 + z'^2} \\ y' &\equiv \frac{dy}{dx} \quad z' \equiv \frac{dz}{dx} \end{aligned} \quad (1.17)$$

donde  $n(\mathbf{r})$  se llama *índice de refracción* del medio. Definiendo

$$\frac{dt}{dx} = \frac{n(\mathbf{r})}{c} \frac{dl}{dx} = \frac{n(\mathbf{r})}{c} \sqrt{1 + y'^2 + z'^2} \equiv \mathcal{L}(x, y, z, y', z') \quad (1.18)$$

y substituyendo (1.17) en la condición (1.16), ésta se vuelve

$$\delta \int_{x_0}^{x_1} dx \mathcal{L}(x, y, z, y', z') = 0. \quad (1.19)$$

Esta ecuación se satisface para

$$\frac{d}{dx} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial y'} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial y} = 0 \quad (1.20)$$

que es la ecuación de Euler-Lagrange y análogamente para  $z$  en vez de  $y$ . Por (1.18) esto es

$$\frac{d}{dx} \frac{ny'}{\sqrt{1+y'^2+z'^2}} - \sqrt{1+y'^2+z'^2} \frac{\partial n}{\partial y} = 0 \quad (1.21)$$

o bien, reconociendo que

$$\frac{d}{dx} = \frac{1}{\sqrt{1+y'^2+z'^2}} \frac{d}{dl} \quad (1.22)$$

tenemos que

$$\frac{\partial n}{\partial y} = \frac{d}{dl} \left( n \frac{dy}{dl} \right). \quad (1.23)$$

Esta es la componente  $y$  de la *ecuación de rayo*, que es la ecuación de Euler-Lagrange que resulta del principio de Fermat.

**Ejercicio 1.2.** Demuestre a partir de (1.23) y sus ecuaciones compañeras correspondientes en  $x$  y  $z$ , que los rayos serán *rectas* en un medio óptico *homogéneo*, es decir,  $n(\mathbf{r}) = n$  (constante). ■

Esta misma ecuación, que constituye la base de toda la óptica geométrica, puede obtenerse partiendo de la óptica ondulatoria cuando  $\lambda \rightarrow 0$ . La *ecuación de onda clásica* es

$$\nabla^2 \Phi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{v^2(\mathbf{r})} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \Phi(\mathbf{r}, t) \quad v(\mathbf{r}) \equiv \frac{c}{n(\mathbf{r})}. \quad (1.24)$$

Si la onda es *monocromática* podemos suponer que

$$\Phi(\mathbf{r}, t) = \phi(\mathbf{r}) e^{-i\omega t} \quad (1.25)$$

lo que, al sustituir en (1.24), produce

$$\nabla^2 \phi(\mathbf{r}) + \frac{n^2(\mathbf{r})\omega^2}{c^2} \phi(\mathbf{r}) = 0. \quad (1.26)$$



Si  $n(\mathbf{r}) = n$  (constante) esta es la ecuación de Helmholtz y su solución es

$$\phi(\mathbf{r}) = Ae^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad \mathbf{k} \equiv \frac{\omega}{v}\hat{\mathbf{k}} = \frac{2\pi}{\lambda}\hat{\mathbf{k}} \quad (1.27)$$

donde  $A$  es una constante y  $\hat{\mathbf{k}}$  es un vector unitario en la dirección de propagación. Por otro lado, si  $n(\mathbf{r})$  no es constante, podemos definir las funciones reales  $A(\mathbf{r})$  y  $S(\mathbf{r})$  (amplitud y fase, respectivamente) de modo que una solución de (1.26) sea

$$\phi(\mathbf{r}) = A(\mathbf{r})e^{i\omega S(\mathbf{r})/c}. \quad (1.28)$$

Esto, sustituido en (1.26), nos da

$$[\nabla S(\mathbf{r})]^2 - n^2(\mathbf{r}) = \lambda_0^2 \frac{\nabla^2 A(\mathbf{r})}{A(\mathbf{r})} \quad \lambda_0 \equiv \frac{\lambda_0}{2\pi} \equiv \frac{c}{\omega} \quad (1.29)$$

$$2[\nabla S(\mathbf{r}) \cdot \nabla A(\mathbf{r})] + A(\mathbf{r})\nabla^2 S(\mathbf{r}) = 0. \quad (1.30)$$

Estas son dos ecuaciones diferenciales *acopladas* donde  $\lambda_0$  es la longitud de onda en el vacío.

**Ejercicio 1.3.** Verifique las ecuaciones (1.29) y (1.30) (*Sugerencia:* separe la parte real de la parte imaginaria). ■

Tomando el límite  $\lambda_0 \rightarrow 0$  en (1.29), nos queda la *ecuación eikonal* (de *eikos*, imagen)

$$[\nabla S(\mathbf{r})]^2 = n^2(\mathbf{r}). \quad (1.31)$$

Esta contiene en sí todas las ecuaciones y resultados de la óptica geométrica pues, como veremos, lleva a la ecuación del rayo. Sea  $\hat{\tau}$  un vector unitario tangente a un rayo (véanse las figuras 1.1 y 1.2), de modo que

$$\hat{\tau} \equiv \frac{d\mathbf{r}}{dl} = \frac{\nabla S}{|\nabla S|} = \frac{\nabla S}{n} \quad (1.32)$$

donde  $dl$  es la longitud del rayo entre los puntos 1 y 2. De aquí tenemos

$$\frac{\partial S}{\partial x_i} = n(\mathbf{r}) \frac{\partial x_i}{\partial l} \quad i = 1, 2, 3 \quad (1.33)$$

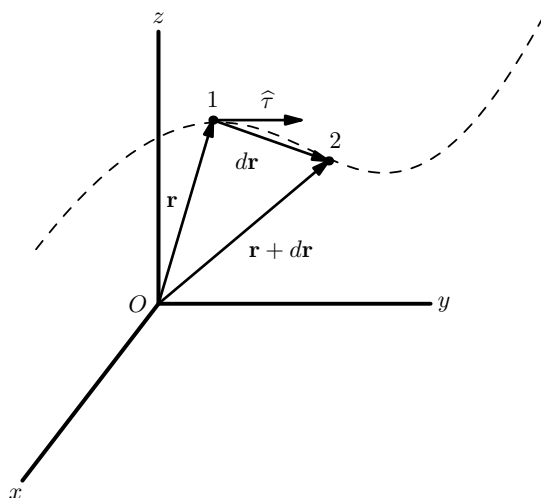


Figura 1.1

o bien

$$\frac{dS}{dl} = |\nabla S| = n(\mathbf{r}). \quad (1.34)$$

Derivando la ecuación (1.33) con respecto a  $l$  y usando (1.34), nos queda

$$\frac{\partial n}{\partial x_i} = \frac{d}{dl} \left( n \frac{dx_i}{dl} \right) \quad i = 1, 2, 3 \quad (1.35)$$

cuya componente  $y$  es (1.23). En forma análoga procederemos a obtener ahora la teoría de Hamilton-Jacobi a partir de la ecuación de Schrödinger cuando  $\hbar \equiv p\lambda \rightarrow 0$ .

### 1.2.1. La mecánica clásica como caso límite de la mecánica cuántica

Para una partícula de masa  $m$  en un campo de potencial  $V(\mathbf{r})$ , la ecuación de Schrödinger (1.15) admitirá como solución

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) e^{-iEt/\hbar} \quad (1.36)$$

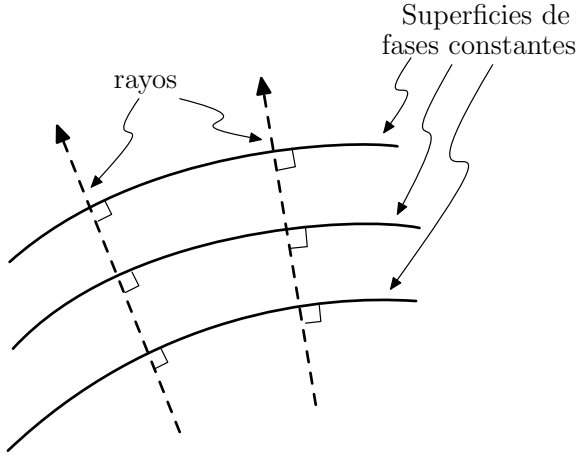


Figura 1.2

si la energía  $E$  de la partícula no depende del tiempo. Sustituyendo (1.36) en (1.15) se obtiene la ecuación de Schrödinger *independiente del tiempo*

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}). \quad (1.37)$$

Sin pérdida de generalidad, proponemos

$$\psi(\mathbf{r}) = A(\mathbf{r})e^{iW(\mathbf{r})/\hbar} \quad (1.38)$$

que, al ser sustituida en (1.37) conduce a las dos ecuaciones diferenciales acopladas

$$\begin{aligned} \frac{1}{2m} [\nabla W(\mathbf{r})]^2 + [V(\mathbf{r}) - E] &= \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\nabla^2 A(\mathbf{r})}{A(\mathbf{r})} \\ 2[\nabla A(\mathbf{r}) \cdot \nabla W(\mathbf{r})] + A(\mathbf{r})\nabla^2 W(\mathbf{r}) &= 0. \end{aligned} \quad (1.39)$$

Al resolverlas, nos darán las funciones escalares  $A(\mathbf{r})$  y  $W(\mathbf{r})$  que determinan la función de onda  $\psi(\mathbf{r})$  a través de la ecuación (1.38). Es ahora cuando podemos, en plena analogía con las

ecuaciones (1.29) de la óptica ondulatoria, tomar el límite  $\hbar \rightarrow 0$  en (1.39), de lo cual resulta

$$\frac{1}{2m}[\nabla W(\mathbf{r})]^2 = E - V(\mathbf{r}) \quad (1.40)$$

que es la *ecuación de Hamilton-Jacobi* independiente del tiempo donde  $W(\mathbf{r})$  es la llamada *función característica* que satisface, además, las ecuaciones

$$\frac{\partial W}{\partial E} = t + \beta \quad \nabla W(\mathbf{r}) = \mathbf{p} \quad (1.41)$$

donde  $\beta$  es una constante. La (1.40) es análoga a la ecuación eikonal (1.31).

Como ejemplo del uso de las ecuaciones (1.40) y (1.41) para obtener la ecuación del movimiento clásico de un sistema dinámico, consideremos el siguiente caso: una partícula de masa  $m$  sujeta al potencial del oscilador armónico  $V(x) = m\omega^2 x^2/2$  con frecuencia natural  $\omega$ . La ecuación (1.40) se vuelve

$$\frac{1}{2m} \left( \frac{\partial W(x)}{\partial x} \right)^2 = E - \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 \quad (1.42)$$

$$W(x) = \int dx \sqrt{2mE - m^2\omega^2 x^2}. \quad (1.43)$$

Por otro lado, la (1.41) dice que

$$t + \beta = \int dx \frac{m}{\sqrt{2mE - m^2\omega^2 x^2}} = \frac{1}{\omega} \arcsin^{-1} \sqrt{\frac{m\omega^2}{2E}} x \quad (1.44)$$

de lo cual deducimos inmediatamente la ecuación del movimiento

$$x = \sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}} \sin(\omega t + \gamma) \quad \gamma \equiv \omega\beta = \text{constante}. \quad (1.45)$$

**Ejercicio 1.4.** Partiendo de las ecuaciones (1.40) y (1.41) de la teoría de Hamilton-Jacobi, encuentre la ecuación del movimiento de una partícula en *caída libre*, es decir, con  $V(z) = mgz$ . ■

### 1.3. Interpretación física de la función de onda

Born propuso como interpretación física de la función de onda  $\Psi(x, t)$  que fuera una *amplitud* de densidad de probabilidad. O sea, postuló que la probabilidad de encontrar a la partícula, descrita por  $\Psi(\mathbf{r}, t)$ , dentro de un elemento de volumen  $d^3r$  alrededor del punto espacial indicado por el vector de posición  $\mathbf{r}$ , al tiempo  $t$ , fuera

$$\rho(\mathbf{r}, t) d^3r \equiv \Psi^*(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, t) d^3r \quad (1.46)$$

donde es evidente que  $|\Psi|^2$  es una densidad de probabilidad (en unidades de volumen inverso). Esto es factible si sustituimos en la ecuación (1.15) una generalización de (1.38), a saber

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = A(\mathbf{r}, t) e^{iW(\mathbf{r}, t)/\hbar}$$

con  $A$  y  $W$  funciones reales. Entonces, tomando en cuenta (1.13) tenemos

$$\begin{aligned} A \frac{\partial W}{\partial t} - i\hbar \frac{\partial A}{\partial t} + \frac{A}{2m} (\nabla W)^2 - \frac{i\hbar}{2m} A \nabla^2 W \\ - \frac{i\hbar}{m} (\nabla A) \cdot (\nabla W) - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 A + V A = 0. \end{aligned}$$

Igualando a cero por separado la parte real e imaginaria, quedan las dos ecuaciones acopladas

$$\begin{aligned} \frac{\partial W}{\partial t} + \frac{1}{2m} (\nabla W)^2 + V - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\nabla^2 A}{A} &= 0 \\ \frac{\partial A}{\partial t} + \frac{1}{2m} A \nabla^2 W + \frac{1}{m} (\nabla W) \cdot (\nabla A) &= 0. \end{aligned}$$

La *primera* ecuación, que generaliza (1.39), no es más que la ecuación de Hamilton-Jacobi dependiente del tiempo (si despreciamos el término  $\hbar^2$ ). Multiplicando la *segunda* por  $2A$  se llega a

$$\frac{\partial A^2}{\partial t} + \nabla \cdot \left( A^2 \frac{\nabla W}{m} \right) = 0.$$

Pero como por (1.41)  $\nabla W/m$  es la velocidad clásica  $\mathbf{v}$  de la partícula, nuestra ecuación puede verse como una ecuación de continuidad si interpretamos  $A^2 = |\Psi|^2$  como una densidad de probabilidad. Así, queda confirmada la hipótesis de Born.

Hemos visto que si la energía total  $E$  es independiente del tiempo, una solución de (1.15) es en general

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r})\Phi(t) = \psi(\mathbf{r})e^{-iEt/\hbar}. \quad (1.47)$$

Consideramos dos posibilidades para  $E$ : *i*)  $E = E^*$  (energía real) y *ii*)  $E = E_0 - i\Gamma/2$ , con  $E_0$  y  $\Gamma$  reales (energía compleja). En el primer caso es claro que  $\rho(\mathbf{r}, t)$  *no* dependerá del tiempo, como se ve sustituyendo (1.47) en (1.46) y se habla de un *estado estacionario*. En el segundo caso, sin embargo, vemos que

$$\rho(\mathbf{r}, t) = |\psi(\mathbf{r})|^2 e^{-\Gamma t/\hbar} \quad (1.48)$$

y por tanto que se trata de un estado *metaestable* (cuasiestacionario o resonante) que decae en el tiempo con vida promedio

$$\tau \equiv \frac{\hbar}{\Gamma}.$$

Para interpretar el significado de la *parte imaginaria de la energía*  $\Gamma$  supongamos que  $\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r})\Phi(t)$  y que el factor temporal  $\Phi(t)$  puede representarse por la integral (de Fourier)

$$\Phi(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int dE \phi(E) e^{-iEt/\hbar} \quad (1.49)$$

donde la amplitud  $\phi(E)$  no es más que la transformada inversa de Fourier

$$\phi(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int dt \Phi(t) e^{iEt/\hbar}. \quad (1.50)$$

Esto puede comprobarse directamente sustituyendo (1.50) en (1.49) y recordando que la *delta de Dirac*  $\delta$  es tal que

$$\delta(t' - t) = \frac{1}{2\pi} \int dE e^{iE(t' - t)/\hbar} \quad \int dt' \Phi(t') \delta(t' - t) = \Phi(t). \quad (1.51)$$

[Nótese que si supone (1.49) no resta generalidad; si  $\phi(E)$  resultase ser  $\delta(E - E_0)$  con  $E_0 = E_0^*$  caeríamos en el caso (i) de energía real.] Si de hecho suponemos que

$$\Phi(t) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-iE_0 t/\hbar} e^{-\Gamma t/2\hbar} & t \geq 0 \\ 0 & t < 0 \end{cases} \quad (1.52)$$

la ecuación (1.50) nos dará

$$\begin{aligned} \phi(E) &= \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty dt \exp \left( \frac{i}{\hbar} \left[ (E - E_0) + i\frac{\Gamma}{2} \right] t \right) \\ &= \frac{-\hbar/2\pi}{i(E - E_0) - \Gamma/2}. \end{aligned} \quad (1.53)$$

Para la (intensidad de) distribución de energías  $|\phi(E)|^2$ , tendríamos por tanto la llamada forma *lorentziana*

$$|\phi(E)|^2 = \frac{(\hbar/2\pi)^2}{(E - E_0)^2 + (\Gamma/2)^2}. \quad (1.54)$$

Esto aclara que nuestro *estado metaestable* no corresponde a una energía definida  $E_0$  sino a una distribución de energías centradas en el valor  $E_0$ . La distribución es de *anchura*  $\Gamma$  medida a la semialtura de la misma.

**Ejercicio 1.5.** a) Esboce  $|\phi(E)|^2$  en (1.54) y compruebe estas afirmaciones. b) Muestre del mismo dibujo que el caso de energía real es un caso especial del caso de energía compleja. ■

Como consecuencia natural de la interpretación de Born, llamada *probabilística*, tendremos que el valor *promedio* (o *esperado*) de la posición de la partícula será

$$\langle \mathbf{r} \rangle \equiv \int d^3r \mathbf{r} \rho(\mathbf{r}, t) \quad \rho(\mathbf{r}, t) \equiv |\psi(\mathbf{r}, t)|^2. \quad (1.55)$$

En general, si buscamos el valor esperado de alguna función  $f(\mathbf{r})$  de la posición, tendremos

$$\langle f(\mathbf{r}) \rangle \equiv \int d^3r f(\mathbf{r}) |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2. \quad (1.56)$$

Si se admite la existencia de una *densidad* de probabilidad debe haber también una *corriente* de probabilidad. Considérese la ecuación de Schrödinger con un potencial  $V(\mathbf{r})$  real:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \Psi \quad (1.57)$$

y también la misma ecuación compleja conjugada [que será en  $\Psi^*(\mathbf{r}, t)$ ]. Multiplicando la primera por  $\Psi^*$  y la segunda por  $\Psi$ , restando el segundo resultado del primero e integrando sobre un volumen arbitrario  $\Omega$ , se tiene

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \int_{\Omega} d^3r \Psi^* \Psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_{\Omega} d^3r [\Psi^* \nabla^2 \Psi - \Psi \nabla^2 \Psi^*]. \quad (1.58)$$

Ahora, en la primera integral  $\Psi^* \Psi \equiv \rho(\mathbf{r}, t)$  es la densidad de probabilidad definida por Born y en la segunda integral el integrando es idéntico a

$$\nabla \cdot (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*) \equiv \frac{2mi}{\hbar} \nabla \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}, t). \quad (1.59)$$

El vector  $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$  así definido puede interpretarse como una *corriente de probabilidad* puesto que (1.58) se vuelve

$$\int_{\Omega} d^3r \left( \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J} \right) = 0 \quad (1.60)$$

y como el volumen de integración es arbitrario, ésta se reduce a

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (1.61)$$

la cual es una *ecuación de continuidad* que garantiza la conservación de probabilidad (o masa total) de la partícula.

**Ejercicio 1.6.** Demuestre que *a)* en general  $\mathbf{J} \equiv \text{Re } \Psi^*(\mathbf{p}/m)\Psi$  y *b)* que si  $\Psi(x, t) = Ce^{ikx - i\hbar k^2 t/2m}$  con  $C$  constante, se tiene que  $J_x = v\rho(x)$ , con  $v \equiv \hbar k/m$ . ■



### 1.3.1. Conexión con la mecánica de Newton

Proponemos que en una dimensión (1.55) puede reescribirse como

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \Psi^*(x, t) x \Psi(x, t) \quad (1.62)$$

donde el valor esperado  $\langle x \rangle$  evidentemente depende del tiempo. Calculamos su derivada total respecto del tiempo

$$\begin{aligned} \frac{d\langle x \rangle}{dt} &= \int dx \left( \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} x \Psi + \Psi^* x \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right) \\ &= \frac{\hbar}{2mi} \int dx \left( \frac{\partial^2 \Psi^*}{\partial x^2} x \Psi - \Psi^* x \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} \right). \end{aligned} \quad (1.63)$$

En el último paso se substituyó (1.57) y su ecuación conjugada para eliminar las derivadas temporales. Integrando por partes dos veces el primer término en la última expresión y usando el hecho que  $\Psi(\pm\infty, t) \equiv 0$  (pues la partícula se supone localizada a distancia finita del origen), nos queda

$$\frac{d\langle x \rangle}{dt} = \frac{1}{m} \int_{-\infty}^{\infty} dx \Psi^*(x, t) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \Psi(x, t) \equiv \frac{1}{m} \langle p_x \rangle. \quad (1.64)$$

Esta ecuación representa una interpretación cuántica de la definición newtoniana del impulso clásico, a saber

$$p_x = m \frac{dx}{dt}. \quad (1.65)$$

Por métodos enteramente análogos se llega a expresar la derivada total con respecto al tiempo de (1.64) como

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \langle x \rangle}{dt^2} &= \frac{1}{m} \int_{-\infty}^{\infty} dx \Psi^*(x, t) \left[ -\frac{\partial V(x)}{\partial x} \right] \Psi(x, t) \equiv \frac{1}{m} \langle F_x \rangle \\ F_x &\equiv -\frac{\partial V(x)}{\partial x} \end{aligned} \quad (1.66)$$

que vale para fuerzas conservativas. Esta es la versión cuántica de la primera ley de Newton para este tipo de fuerzas

$$-\frac{\partial V(x)}{\partial x} = F_x = m \frac{d^2 x}{dt^2}. \quad (1.67)$$

Las ecuaciones (1.64) y (1.66) constituyen el *teorema de Ehrenfest*. Nótese, sin embargo, que  $m \langle dx/dt \rangle \neq \langle p_x \rangle$  y  $m \langle d^2 x/dt^2 \rangle \neq \langle -\partial V/\partial x \rangle$  contrario a lo que podría esperarse de las relaciones clásicas  $dx/dt = p_x$  y  $md^2 x/dt^2 = F_x = -\partial V(x)/\partial x$ , respectivamente.

**Ejercicio 1.7.** Justifique (1.66) partiendo de (1.64). ■

### 1.3.2. Representación espacial y representación momental

Hasta ahora hemos trabajado exclusivamente con la llamada *representación espacial*  $\psi(x)$  para la función de onda. Existe una segunda representación llamada la *momental*  $\phi(k)$ , con  $k \equiv p/\hbar$ , definida por la transformación de Fourier

$$\phi(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ikx} \psi(x). \quad (1.68)$$

[Una tercera representación, la *energética* (o *segunda cuantización*), será considerada mas adelante]. La transformación inversa de (1.68) es

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{ikx} \phi(k). \quad (1.69)$$

Si  $\psi(x)$  está normalizada a la unidad también lo estará  $\phi(x)$ , pues

$$\begin{aligned} 1 &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x) \psi(x) \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dk \int_{-\infty}^{\infty} dk' \phi^*(k) \phi(k') e^{i(k'-k)x} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dk \phi^*(k) \phi(k) \end{aligned} \quad (1.70)$$

donde la integral sobre  $x$  vale  $2\pi\delta(k - k')$  y se usó (1.51).

Más interesante aún es descubrir qué forma tiene el operador  $p$  en la representación momental. Usando (1.12) y (1.51) tenemos que

$$\begin{aligned}
 \langle p \rangle_{\text{esp}} &\equiv \int dx \psi^*(x) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi(x) \\
 &= \frac{1}{2\pi} \int dx \int dk \int dk' e^{-ikx} \phi^*(k) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} e^{ik'x} \phi(k') \\
 &= \int dk \int dk' \phi^*(k) \hbar k' \phi(k') \delta(k - k') \\
 &= \int dk \phi^*(k) \hbar k \phi(k) = \int dk \phi^*(k) p \phi(k) \equiv \langle p \rangle_{\text{mom}}.
 \end{aligned}
 \tag{1.71}$$

Es decir, en la representación momental el operador de momento lineal  $p$  es simplemente multiplicativo. Por otro lado, el operador de posición  $x$  en esta representación resulta ser

$$x \mapsto -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial p} \equiv i \frac{\partial}{\partial k}
 \tag{1.72}$$

(nótese el *cambio* de signo).

**Ejercicio 1.8.** Demuestre esta equivalencia siguiendo los mismos métodos usados en (1.71). ■

Concluimos que el valor esperado de cualquier operador tiene *el mismo valor* en ambas representaciones.

### 1.3.3. Completez

Este concepto es muy importante y lo utilizaremos constantemente. Demostraremos que las funciones propias del operador energía cinética (el hamiltoniano de una *partícula libre*) forman un *conjunto completo* de funciones, en términos de las cuales podemos desarrollar, en combinación lineal, cualquier función razonablemente bien comportada. Luego se hará lo mismo para

las funciones propias de una partícula en un potencial de oscilador armónico.

Se dice que un conjunto de funciones  $\{\varphi_k(x)|k=1,2,3,\dots\}$  es *completo* siempre y cuando satisfaga la *relación de cerradura*

$$\sum_k \varphi_k^*(x')\varphi_k(x) = \delta(x' - x) \quad (1.73)$$

pues entonces, una función  $f(x)$  puede ser desarrollada en términos del conjunto de funciones en consideración, a saber

$$\begin{aligned} f(x) &= \int dx' \delta(x' - x) f(x') = \sum_k a_k \varphi_k(x) \\ a_k &= \int dx' \varphi_k^*(x') f(x'). \end{aligned} \quad (1.74)$$

Tomamos el caso de una partícula libre confinada en una dimensión, de longitud  $L$  (que puede ser muy grande). La ecuación de Schrödinger será la ecuación de valores propios

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \varphi(x) = E_k \varphi_k(x) \quad \varphi_k(x) = C e^{ikx} \quad E_k \equiv \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (1.75)$$

con  $C$  una constante. Pero las  $\varphi_k(x)$  también son funciones propias del impulso  $p$  y de hecho

$$\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \varphi_k(x) = \hbar k \varphi_k(x). \quad (1.76)$$

Imponemos a las soluciones que satisfagan condiciones de frontera *periódicas* en los bordes de la caja, es decir, exigimos que

$$\begin{aligned} e^{ikx} &= e^{ik(x+L)} \quad \text{en particular, para } x=0 \\ e^{ikL} &= 1. \quad \text{Por lo tanto } k = \frac{2\pi n}{L} \quad (n=0, \pm 1, \pm 2, \dots). \end{aligned} \quad (1.77)$$

Esto simplemente garantiza que los valores propios sean numerables (pero tienden al continuo si  $L \rightarrow \infty$ ). Usando (1.77) y

tomando la integral

$$\begin{aligned}\int_{-L/2}^{L/2} dx \varphi_k^*(x) \varphi_{k'}(x) &= C^2 \int_{-L/2}^{L/2} dx e^{i(k'-k)x} \\ &= LC^2 \frac{\sin(n-n')\pi}{(n-n')\pi} = LC^2 \delta_{nn'}\end{aligned}\quad (1.78)$$

vemos que nuestro conjunto es ortogonal. Además, estará *normalizado* si pedimos que, para  $k = k'$ , la integral valga la unidad. Entonces  $C = 1/\sqrt{L}$  y el conjunto

$$\varphi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \quad k = \frac{2\pi n}{L} \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (1.79)$$

es un conjunto *ortogonal* de funciones. El conjunto también es *completo* pues

$$\begin{aligned}\sum_k \varphi_k^*(x) \varphi_k(x') &= \frac{1}{L} \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n=-N}^N e^{2\pi i n(x'-x)/L} \\ &= \frac{1}{L} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\sin \left[ \left( N + \frac{1}{2} \right) \frac{2\pi}{L} (x - x') \right]}{\sin \left[ \frac{1}{2} \frac{2\pi}{L} (x - x') \right]} \\ &\xrightarrow{L \rightarrow \infty} \delta(x - x').\end{aligned}\quad (1.80)$$

Estos resultados se pueden extender inmediatamente a tres dimensiones.

**Ejercicio 1.9.** Justifique la ecuación (1.80) demostrando primero que  $1 + \rho + \rho^2 + \dots + \rho^N = (1 - \rho^{N+1})/(1 - \rho)$  y luego, utilizando la representación

$$\delta(x) = \lim_{a \rightarrow \infty} \frac{\sin ax}{\pi x} = \lim_{a \rightarrow \infty} \frac{1}{2\pi} \int_{-a}^a dt e^{ixt}. \quad (1.81)$$

(Nótese que de igual manera se demuestra la completez del conjunto  $\{(2\pi)^{-1/2} e^{inx} \mid n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots\}$  que se emplea en la serie de Fourier.) ■

**Ejercicio 1.10.** a) Demuestre que  $\lim_{\epsilon \rightarrow 0} e^{-x^2/\epsilon^2}/\epsilon\sqrt{\pi}$  es una delta de Dirac. b) Proponer una representación de la delta y demostrar que lo es. c) Verificar que  $\delta(x)$  satisface

- i.  $\delta(x) = \delta(-x)$
- ii.  $\delta(ax) = a^{-1}\delta(x) \quad a > 0$  (1.82)
- iii.  $x\delta'(x) = -\delta(x)$  (integrando por partes)
- iv.  $\delta(x^2 - a^2) = \frac{1}{2a} [\delta(x - a) + \delta(x + a)] \quad a > 0. \quad \blacksquare$

#### 1.4. Operadores

Demostremos dos teoremas sobre operadores.

**Teorema 1.1.** *Si un operador  $A$  tiene eigenvalor  $\alpha$  con eigenfunción  $\psi$  que es única (es decir, el eigenvalor es no degenerado) y  $A$  conmuta con otro operador  $B$ , entonces  $\psi$  también es eigenfunción de  $B$ .*

*Demostración.* Sea

$$A\psi = \alpha\psi.$$

Aplicando el operador  $B$  sobre esta ecuación queda

$$\begin{aligned} BA\psi &= \alpha B\psi \\ A(B\psi) &= \alpha(B\psi) \end{aligned}$$

donde se usó el hecho que  $[A, B] \equiv AB - BA \equiv 0$ . Como la eigenfunción  $\psi$  de  $A$  asociada al eigenvalor  $\alpha$  es única  $B\psi$  debe ser proporcional a  $\psi$ , o sea

$$B\psi = \beta\psi$$

con  $\beta$  un número.  $\blacksquare$

**Teorema 1.2.** *Las eigenfunciones  $\psi(x)$  de un operador  $H(x)$  simétrico [es decir, tal que  $H(x) = H(-x)$ ] son de paridad definida, es decir, o son par,  $\psi(x) = \psi(-x)$ , o impar,  $\psi(x) = -\psi(-x)$ .*

*Demostración.* Sea

$$\begin{aligned} H(x)\psi(x) &= E\psi(x) \\ P\psi(x) &\equiv \psi(-x) \end{aligned}$$

donde la última ecuación *define* al operador de paridad  $P$ . Cambiando  $x$  por  $-x$  en la primera ecuación se tiene

$$H(-x)\psi(-x) = E\psi(-x)$$

y sustituyendo  $\psi(-x) = P\psi(x)$  aquí se tiene

$$H(-x)P\psi(x) = EP\psi(x).$$

Aplicando el operador  $P$  queda

$$PH(-x)P\psi(x) = EP^2\psi(x) = E\psi(x) \equiv H(x)\psi(x)$$

donde queda claro la idempotencia (i.e.,  $P^2 = 1$ ) del operador  $P$ , de su propia definición. Pero  $H(x) = H(-x)$  de modo que

$$PH(x)P = H(x)$$

o bien

$$\begin{aligned} H(x)P &= PH(x) \\ [H, P] &= 0. \end{aligned}$$

Usando el Teorema 1.1 tenemos por tanto que

$$P\psi(x) = \pi\psi(x)$$

con  $\pi$  un número. Aplicando  $P$  de nuevo queda

$$\begin{aligned} P^2\psi(x) &= \pi P\psi(x) = \pi^2\psi(x) \\ \pi^2 &= 1 \quad \pi = \pm 1. \end{aligned} \quad \blacksquare$$

## 1.5. Operadores hermitianos

El *producto escalar* de dos funciones  $\psi(x)$  y  $\phi(x)$  es un número complejo  $\langle \psi | \phi \rangle$  que se define por la integral

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x) \phi(x) \equiv \langle \psi | \phi \rangle \quad (1.83)$$

donde utilizamos la notación de Dirac. Un operador  $A$  es *hermitiano* si cumple con

$$\langle A\psi | \phi \rangle = \langle \psi | A\phi \rangle \quad (1.84)$$

o bien, explícitamente

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx (A\psi)^* \phi = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^* A\phi. \quad (1.85)$$

Entre las propiedades de los operadores hermitianos está que su *valor esperado* es real. A saber, si  $\phi = \psi$ , entonces

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &\equiv \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^* A\psi = \int_{-\infty}^{\infty} dx (A\psi)^* \psi \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi (A\psi)^* = \left( \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^* A\psi \right)^* = \langle A \rangle^*. \end{aligned} \quad (1.86)$$

En particular, si  $\psi$  es una función propia de  $A$  con valor propio  $\alpha$  entonces  $\alpha \langle \psi | \psi \rangle = \langle \psi | A\psi \rangle = \langle A\psi, \psi \rangle = \alpha^* \langle \psi | \psi \rangle$ . Por lo tanto  $\alpha = \alpha^*$ .

Otra propiedad de un operador hermitiano  $A$  es la *ortogonalidad* de las funciones propias asociadas a valores propios distintos. Si  $A\phi_n = a_n\phi_n$ , entonces

$$\langle \phi_m | A | \phi_n \rangle = a_n \langle \phi_m | \phi_n \rangle.$$

Pero el miembro izquierdo, por la hermiticidad de  $A$ , también es  $a_m \langle \phi_m | \phi_n \rangle$ , de modo que

$$(a_m - a_n) \langle \phi_m | \phi_n \rangle = 0 \quad \text{y} \quad \langle \phi_m | \phi_n \rangle = 0 \quad \text{si} \quad a_m \neq a_n. \quad (1.87)$$

Consideremos los siguientes ejemplos.



- a. El operador  $p \mapsto (\hbar/i)\partial/\partial x$  es hermitiano pues

$$\begin{aligned}\langle p\psi | \phi \rangle &= i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \phi \\ &= i\hbar \left( \psi^* \phi \Big|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^* \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^* \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \phi}{\partial x} = \langle \psi | p\phi \rangle.\end{aligned}$$

El término a la frontera es cero  $[\phi(\pm\infty) = 0]$  si la partícula está confinada.

- b. El operador  $\partial/\partial x$  no es hermitiano, pues

$$\begin{aligned}\left\langle \frac{\partial \psi}{\partial x} \middle| \phi \right\rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \phi \\ &= \psi^* \phi \Big|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^* \frac{\partial \phi}{\partial x} \\ &= - \left\langle \psi \middle| \frac{\partial \phi}{\partial x} \right\rangle.\end{aligned}\tag{1.88}$$

- c. El operador  $p$ , en una base de funciones que *no* cumple con  $\phi(\pm\infty) = 0$  [por ejemplo  $e^{ikx}$ ,  $-\infty < k < \infty$ ], también puede ser hermitiano, ya que si denotamos  $|k\rangle = Ce^{ikx}$ , entonces

$$\begin{aligned}\langle pk | k' \rangle &= |C|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx \left( \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} e^{ikx} \right) e^* e^{ik'x} \\ &= |C|^2 \hbar k \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ikx} e^{ik'x} \\ &= |C|^2 \hbar k 2\pi \delta(k - k') \langle k | pk' \rangle \\ &= |C|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ikx} \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} e^{ik'x}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= |C|^2 \hbar k' \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ikx} e^{ik'x} \\
 &= |C|^2 \hbar k' 2\pi \delta(k - k').
 \end{aligned} \tag{1.89}$$

Ambas expresiones son equivalentes de modo que  $\langle pk | k' \rangle = \langle k | pk' \rangle$ .

**Ejercicio 1.11.** De los siguientes operadores diga ¿Cuáles operadores son hermitianos y por qué?

- i.  $\partial^2 / \partial x^2$
- ii.  $x$
- iii.  $-(\hbar^2 / 2m) \nabla^2 + V(\mathbf{r})$
- iv.  $x \partial / \partial x$
- v.  $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = (\hbar/i) \mathbf{r} \times \nabla$ . ■

## 1.6. El principio de incertidumbre

Se desea demostrar el siguiente

**Teorema 1.3.** *Dos operadores hermitianos  $A$  y  $B$ , cuyo conmutador  $[A, B] \equiv AB - BA = iC$  (donde  $C$  es otro operador hermitiano) cumple con la siguiente desigualdad*

$$\sqrt{(\delta A)^2} \sqrt{(\delta B)^2} \geq \frac{1}{2} |\overline{C}| \tag{1.90}$$

donde indicamos

$$\delta D \equiv D - \overline{D}, \quad \overline{D} \equiv \langle D \rangle = \int dx \psi^* D \psi$$

para cualquier operador  $D$ .

*Demostración.* Sea la integral

$$I(\lambda) \equiv \int dx (\lambda A \psi - iB \psi)^* (\lambda A \psi - iB \psi) \geq 0 \tag{1.91}$$

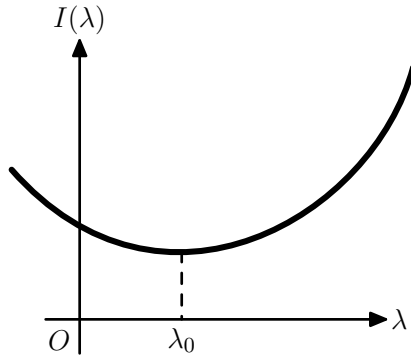


Figura 1.3

donde  $\lambda$  es un parámetro real. Desarrollándola se tiene

$$\begin{aligned} I(\lambda) &= \lambda^2 \overline{A^2} + i\lambda \overline{[B, A]} + \overline{B^2} \\ &= \lambda^2 \overline{A^2} + \lambda \overline{C} + \overline{B^2} \geq 0. \end{aligned} \quad (1.92)$$

El mínimo de la función cuadrática  $I(\lambda)$  [véase la figura 1.3] se obtiene de

$$\begin{aligned} \frac{dI(\lambda)}{d\lambda} &= 2\lambda \overline{A^2} + \overline{C} \\ \lambda_0 &= -\frac{\overline{C}}{2\overline{A^2}}. \end{aligned} \quad (1.93)$$

Sustituyendo este valor  $\lambda_0$  en (1.92) se tiene la desigualdad

$$\overline{A^2 B^2} \geq \frac{1}{4} \overline{C}^2. \quad (1.94)$$

Repetimos el argumento desde (1.91) con  $\delta A \equiv A - \overline{A}$  y  $\delta B \equiv B - \overline{B}$  en vez de  $A$  y  $B$ , respectivamente. Los conmutadores valdrán lo mismo pues  $\overline{A}$  y  $\overline{B}$ , siendo *números* conmutan con todo. Por tanto, queda demostrada (1.90).

Como aplicación importantísima de este teorema está el principio de incertidumbre de Heisenberg. Considérense los operadores de impulso lineal y posición,  $p$  y  $x$ , en el papel de los

operadores  $A$  y  $B$  respectivamente. Como

$$(px - xp)f(x) = \left( \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} x - x \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right) f(x) = \frac{\hbar}{i} f(x) \quad (1.95)$$

se tiene la regla de conmutación fundamental

$$[p, x] = -i\hbar. \quad (1.96)$$

Por lo tanto, en nuestro caso,  $C = -\hbar$ . Si definimos la *dispersión cuadrática media* (o simplemente *incertidumbre*) de un operador  $D$  por

$$\Delta D \equiv \sqrt{(\delta D)^2} = \sqrt{(D - \overline{D})^2} \sqrt{D^2 - \overline{D}^2} \quad (1.97)$$

llegamos al *principio de incertidumbre* de Heisenberg (1927)

$$\Delta p \Delta x \geq \frac{1}{2} \hbar. \quad (1.98)$$

Este principio es inherente a la mecánica ondulatoria en la interpretación probabilística de Born. Afirma que es imposible tener conocimiento perfecto (cero dispersión) de la posición de una partícula y *simultáneamente* de su velocidad. Notemos que si el estado  $\psi$  con el que calculamos los valores esperados correspondientes en (1.97) es estado propio del operador  $D$  con valor propio  $d$  la *incertidumbre* sería *cero* pues  $\overline{D^2} = d^2 = \overline{D}^2$ . La cantidad  $\Delta D$  para un estado  $\psi$  es, pues, una medida de lo alejado que está el estado de ser estado propio de  $D$  y por tanto de tener un valor propio nítido (o cierto). Por ejemplo una partícula descrita por una onda plana  $Ce^{ikx}$  corresponde a un estado con momento lineal *nítido*  $\hbar k$ , pero la partícula puede encontrarse en *cualquier lugar*  $x$  con igual probabilidad, pues  $|Ce^{ikx}|^2 = |C|^2$ .

**Ejercicio 1.12.** Demuestre las reglas de conmutación de los operadores de impulso lineal y posición en tres dimensiones cartesianas, a saber

$$[p_x, x_l] = -i\hbar \delta_{kl} \quad k, l = 1, 2, 3. \quad (1.99)$$

De aquí demuestre que, para  $\mathbf{p}$  y  $\mathbf{x}$  dos vectores tridimensionales

$$\Delta|\mathbf{p}| \Delta|\mathbf{x}| \geq \frac{3}{2} \hbar. \quad \blacksquare$$

Una consecuencia del principio de incertidumbre (1.98) es que un sistema cuántico cualquiera, por ejemplo una partícula *localizada*, jamás podrá encontrarse en un estado de energía cero (como esperaríamos clásicamente) sino que posee la llamada *energía del punto cero*, que no es más que el valor *mínimo* posible para ese sistema. Veamos tres ejemplos.

- a. *Oscilador armónico*. Tenemos una partícula de masa  $m$  sujeta al operador hamiltoniano *par*

$$H = \frac{1}{2m}p^2 + \frac{1}{2}m\omega^2x^2 = H(-x) \quad (1.100)$$

El valor esperado de  $H$ , la energía  $E$ , será

$$E = \overline{H} = \frac{1}{2m}\overline{p^2} + \frac{1}{2}m\omega^2\overline{x^2} \quad (1.101)$$

y por la definición de dispersión (1.90),  $\overline{D^2} = \overline{(\delta D)^2} + \overline{D^2}$ . Por el hecho de que  $\overline{x} = \int_{-\infty}^{\infty} dx x |\psi(x)|^2 = 0$  y  $\overline{p} = (\hbar/i) \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x) \partial/\partial x \psi(x) = 0$  (ya que por el **teorema 1.2** las funciones propias de un hamiltoniano par son de paridad definida, es decir, *par o impar*), la ecuación (1.101) se reduce a

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2m}\overline{(\delta p)^2} + \frac{1}{2}m\omega^2\overline{(\delta x)^2} \\ &= \frac{1}{2m}(\Delta p)^2 + \frac{1}{2}m\omega^2(\Delta x)^2 \\ &\geq \frac{\hbar^2}{8m(\Delta x)^2} + \frac{1}{2}m\omega^2(\Delta x)^2. \end{aligned} \quad (1.102)$$

Aquí se usó (1.97) y la desigualdad es una aplicación de (1.98). El miembro derecho se minimiza con el valor  $\Delta x = \sqrt{\hbar/2m\omega}$  y, al sustituirlo en (1.102), obtenemos

$$E \geq \frac{1}{2}\hbar\omega. \quad (1.103)$$

De hecho, como veremos con detalle más adelante, el estado fundamental (es decir, el más bajo en energía) del

oscilador armónico unidimensional corresponde a la energía  $\frac{1}{2}\hbar\omega$ .

- b. *Caja unidimensional.* Considérese una partícula encerrada en una caja de longitud  $L$ . Su energía podrá ser, por argumentos idénticos a los del ejemplo anterior

$$E = \overline{H} = \frac{1}{2m}\overline{p^2} = \frac{1}{2m}(\Delta p)^2 \geq \frac{\hbar^2}{8m(\Delta x)^2} \geq \frac{\hbar^2}{8mL^2} \quad (1.104)$$

donde la última desigualdad procede de  $\Delta x \leq L$ , el tamaño de la caja. Este resultado es considerablemente menor que el verdadero,  $E_{\text{exacto}} = \hbar^2\pi^2/2mL^2$ , pero sí se establece en (1.104) una cota inferior. Notamos, sin embargo, que sólo ante la deslocalización total de la partícula ( $L \rightarrow \infty$ ) podríamos tener una energía nula. Por otro lado, si intentamos localizar la partícula perfectamente haciendo  $L \rightarrow 0$  resultará que *diverge* su energía (cinética).

- c. *Átomo hidrogenoide.* Aquí suponemos que el radio del electrón  $r \simeq \lambda$  y por consiguiente que su impulso lineal  $p = \hbar/\lambda \simeq \hbar/r$ . Esto se sustituye en

$$E = \frac{p^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r} \simeq \frac{\hbar^2}{2mr^2} - \frac{Ze^2}{r} \quad (1.105)$$

y se busca el valor de  $r$  que minimiza el miembro derecho. Este resulta ser  $r_0 = a_0/Z$ , donde  $a_0 \equiv \hbar^2/me^2 \simeq 0.5\text{\AA}$  es el *radio de Bohr*. Al sustituir en (1.105), nos deja

$$E \geq -Z^2 \frac{e^2}{2a_0} \quad (1.106)$$

(donde  $e^2/2a_0 \equiv 1 \text{ rydberg} \simeq 13.6\text{eV}$ ) que es *exactamente* la energía del estado base del átomo hidrogenoide. El principio de incertidumbre explica por qué no se colapsa a un sólo punto el átomo de hidrógeno.

**Ejercicio 1.13.** Usando el mismo razonamiento, estime las energías del estado fundamental de los siguientes sistemas *helioides*:  $\text{H}^-$ ,  $\text{He}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Be}^{++}$ ,  $\text{B}^{+++}$  y  $\text{C}^{++++}$  suponiendo en vez de (1.105), use

$$E(r_1, r_2) = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{1}{r_1^2} + \frac{1}{r_2^2} \right) - Ze^2 \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) + \frac{e^2}{r_1 + r_2}. \quad (1.107)$$

y compare las energías mínimas obtenidas con las experimentales que son, respectivamente,  $-1.05$ ,  $-5.807$ ,  $-14.56$ ,  $-27.31$ ,  $-44.06$  y  $-64.8$  rydbergs. Comente. ■

## 1.7. Paquetes de onda

El principio de incertidumbre entre posición e impulso dado por (1.98), nos dice que podemos hablar de una partícula más o menos localizada en el espacio a costo de tener presente, no uno, sino varios valores posibles para su impulso lineal  $p \equiv \hbar k$ . Entonces podemos preguntarnos cómo evoluciona en el tiempo la forma espacial de este *paquete* de ondas con diferentes valores de  $k \equiv 2\pi/\lambda$ . Ilustraremos en qué sentido podemos identificar esta representación de una partícula con la “*partícula*” de de Broglie de masa  $m$  y velocidad  $v$  a la que él asocia una longitud de onda  $\lambda = h/mv$ .

Veamos primero el caso de la *luz*. Esta se describe por ondas planas monocromáticas

$$e^{i(kx - \omega t)} = e^{2\pi i(x/\lambda - t/T)} \quad \omega = 2\pi\nu \equiv \frac{2\pi}{T} \quad k \equiv \frac{2\pi}{\lambda} \quad (1.108)$$

donde  $T$  es el período. En el vacío  $\nu = c/\lambda$  o bien  $\omega = ck$  y nuestras ondas son simplemente  $e^{ik(x - ct)}$ . Fórmese el *pulso* o *paquete* con distribución  $g(k)$  de longitudes  $\lambda = 2\pi/k$ , es decir

$$\Psi(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} dk g(k) e^{ik(x - ct)} \equiv F(x - ct). \quad (1.109)$$

Es evidente que el paquete no sufre modificación especial alguna con el transcurso del tiempo  $t$ : simplemente se desplaza hacia la derecha con velocidad  $c$ .

Por otro lado, para el caso de *ondas materiales* sí puede haber una distorsión del paquete con el tiempo, como veremos a continuación. Fórmese el paquete de ondas

$$\Psi(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} dk g(k) e^{i[kx - \omega(k)t]} \quad (1.110)$$

donde ahora  $\omega(k) \neq (\text{constante})k$ .

**Ejercicio 1.14.** Demuestre que si  $\omega(k) = \hbar k^2/2m$ , la función en (1.110) satisface la ecuación de Schrödinger (1.11) de una partícula libre en tanto que (1.109) satisfará la ecuación de onda clásica  $\partial^2 \Psi(x, t)/\partial t^2 = c^2 \partial^2 \Psi(x, t)/\partial x^2$ . ■

Tomemos  $g(k)$  como una distribución gaussiana angosta alrededor de un valor  $k_0$  dado, a saber

$$g(k) = e^{-\alpha(k-k_0)^2} \quad (1.111)$$

Para evaluar (1.110) con  $\alpha$  relativamente grande, bastarán los primeros términos en el desarrollo de Taylor de  $\omega(k)$ , a saber

$$\omega(k) = \omega(k_0) + (k - k_0)\omega'(k_0) + \frac{1}{2}(k - k_0)^2\omega''(k_0) + \dots \quad (1.112)$$

Definiendo  $K \equiv k - k_0$ ,  $v_g \equiv \omega'(k_0)$  y  $\beta \equiv \omega''(k_0)/2$ , la ecuación (1.110) queda como

$$\Psi(x, t) \simeq e^{i[k_0x - \omega(k_0)t]} \int_{-\infty}^{\infty} dK e^{iK(x - v_g t)} e^{-(\alpha + i\beta t)K^2}. \quad (1.113)$$

**Ejercicio 1.15.** a) Usando  $\int_{-\infty}^{\infty} dy e^{-y^2} = \sqrt{\pi}$  demuestre que

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-a^2 x^2 + bx} = \frac{\sqrt{\pi}}{a} e^{b^2/4a^2} \quad \text{Re } a^2 > 0. \quad (1.114)$$

b) Demuestre que (1.115), abajo, satisface  $\int_{-\infty}^{\infty} dx |\Psi(x, t)|^2 = 1$  para toda  $t$ . ■



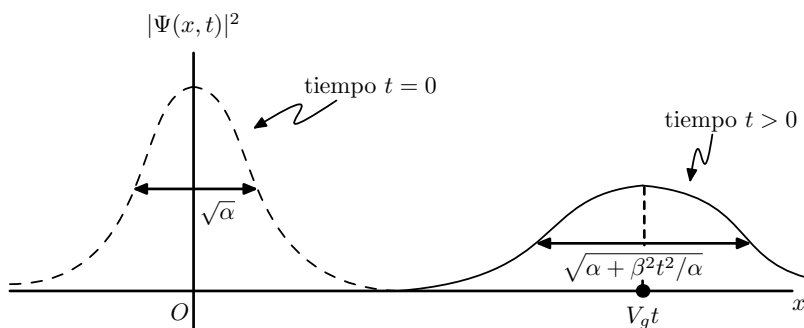


Figura 1.4

Utilizando el resultado (1.114) en (1.113), la densidad de probabilidad del paquete se reduce a

$$|\Psi(x, t)|^2 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sqrt{\alpha + \beta^2 t^2/\alpha}} \exp \left[ -\frac{(x - v_g t)^2}{2(\alpha + \beta^2 t^2/\alpha)} \right]. \quad (1.115)$$

Este paquete tiene una forma espacial gaussiana *i)* cuyo tope se desplaza con una velocidad (de grupo)  $v_g = \omega'(k_0)$ , *ii)* cuya amplitud *decrece* con el tiempo y *iii)* cuyo ancho  $\sqrt{\alpha + \beta^2 t^2/\alpha}$  *crece* con el tiempo (véase la figura 1.4). Si la partícula es *libre*, la velocidad llamada de *grupo*  $v_g \equiv \omega'(k_0) = \hbar k_0/m$ , por la relación de de Broglie, no es más que la *velocidad de una partícula* de masa  $m$  asociada a la longitud  $\lambda_0 \equiv 2\pi/k_0$  de mayor distribución en la mezcla de ondas planas. La relación de de Broglie,  $p = h/\lambda$ , es por lo tanto *consistente* si asociamos la velocidad de la partícula con la velocidad de grupo de las ondas. Por otro lado, la velocidad de *fase*  $v_\varphi \equiv dx/dt$ , que se obtiene de  $k_0 x - \omega t =$  constante, es

$$v_\varphi = \frac{\omega}{k_0} = \frac{\hbar k_0}{2m} = \frac{1}{2} v_g. \quad (1.116)$$

**Ejercicio 1.16.** Estime el tiempo  $\tau$  en que se duplica el ancho del paquete que representa *a)* una partícula macroscópica (de masa  $\simeq 1$  mg y diámetro  $\simeq 1$  mm) y *b)* un electrón (de masa  $\simeq 10^{-30}$  kg y

diámetro  $\simeq 10^{-15}\text{m}$ ), expresando ambos tiempos en unidades de la *edad del universo* ( $\simeq 10^{10}$  años). ■

El llamado *paquete mínimo* es el que ocurre cuando en (1.98) se tiene la *igualdad*, es decir, mínima incertidumbre combinada en  $p$  y  $x$ . Esto significa que también en (1.91) hay igualdad o, equivalentemente, se cumple

$$(\lambda_0 A - iB)\psi = 0 \quad \text{con} \quad \lambda_0 = -\frac{\overline{C}}{2A^2} \quad (1.117)$$

donde se usó (1.93). Si  $A$  y  $B$  son respectivamente  $\delta p \equiv p - \bar{p}$  y  $\delta x \equiv x - \bar{x}$ ,  $\overline{C} = -\hbar$ ; recordamos (1.97) y la ecuación (1.117) equivale a la ecuación diferencial

$$\left[ \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} - \bar{p} - i \frac{\hbar(x - \bar{x})}{2(\Delta x)^2} \right] \psi(x) = 0. \quad (1.118)$$

La solución es una Gaussiana que, normalizada a la unidad, queda como

$$\psi(x) = [2\pi(\Delta x)^2]^{-1/4} \exp \left[ -\frac{(x - \bar{x})^2}{4(\Delta x)^2} \right] \exp \left( \frac{i}{\hbar} \bar{p} x \right). \quad (1.119)$$

Si  $A$  y  $B$  se toman *al revés*, como  $\delta x$  y  $\delta p$  respectivamente, entonces  $\overline{C} = \hbar$  y (1.117) se resuelve más fácilmente en la representación momental. Recordando (1.72), obtenemos

$$\phi(p) = [2\pi(\Delta p)^2]^{-1/4} \exp \left[ -\frac{(p - \bar{p})^2}{4(\Delta p)^2} \right] \exp \left( -\frac{i}{\hbar} \bar{x} p \right). \quad (1.120)$$

Claramente, los paquetes  $|\psi(x)|^2$  y  $|\phi(p)|^2$  son *complementarios* en el sentido que si aumenta el ancho de uno disminuye el del otro ya que  $\Delta p \Delta x = \hbar/2$ . Además, es fácil comprobar que las funciones (1.119) y (1.120) son parejas de Fourier.

Comparando la densidad  $|\psi(x)|^2$  de (1.119) del paquete mínimo con la ecuación (1.115) para  $t = 0$  veremos que  $\alpha = (\Delta x)^2$ . Para una partícula *libre*  $\omega(k) = \hbar k^2/2m$  de modo que por (1.115)  $\beta = \frac{1}{2}\omega''(k_0) = \hbar/2m$ . Así, la *vida media*  $\alpha/\beta$  en (1.115)

no es mas que  $2m(\Delta x)^2/\hbar^2$ . Entonces podemos comprobar que la descripción clásica en términos de trayectorias bien definidas (o *nítidas*) es útil únicamente si la dispersión temporal del paquete (1.115) es despreciable. Es decir, si

$$\frac{\hbar^2 t^2}{4m^2(\Delta x)^4} \ll 1$$

para tiempos  $t \gg T$ , si  $T$  es algún tiempo característico del proceso físico bajo consideración. Por ejemplo, para un electrón en órbita circular de radio  $R$  y período  $T$  tendríase que

$$R \equiv \Delta x \gg \sqrt{\hbar t/2m} \gg \sqrt{\hbar T/2m}.$$

Por otro lado, el momento angular de ese electrón es  $L = mvR = m2\pi R^2/T$  y por tanto se cumple nuestro requisito si

$$L \gg \pi\hbar.$$

Esto sólo ocurrirá para los niveles altamente excitados y tenemos aquí un ejemplo del *principio de correspondencia* que afirma que la mecánica *cuántica* se reduce a la *clásica* para *números cuánticos* muy elevados.

Finalmente, analicemos un método general para la construcción de un paquete de ondas correspondiente a una partícula en un sistema con *cualquier* hamiltoniano. Empezamos con la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

$$H\psi_n(x) = E_n\psi_n(x). \quad (1.121)$$

Las funciones propias  $\psi_n(x)$  formarán un conjunto completo y por lo tanto podemos expresar, al tiempo  $t = 0$ , nuestro paquete como

$$\Psi(x, 0) = \sum_n a_n \psi_n(x) \quad a_n \equiv \int dx \psi_n^*(x) \Psi(x, 0). \quad (1.122)$$

La solución  $\Psi(x, t)$  de (1.15), tomando en cuenta (1.121) y (1.122) será

$$\Psi(x, t) = \sum_n a_n \psi_n(x) e^{-iE_n t/\hbar} \equiv \int dx' G(x', x, t) \Psi(x', 0). \quad (1.123)$$

La función  $G(x', x, t)$  se llama *función de Green* (o *propagador*) y está definida por

$$G(x', x, t) \equiv \sum_n \psi_n^*(x') \psi_n(x) e^{-iE_n t/\hbar} \xrightarrow{t \rightarrow 0} \delta(x' - x). \quad (1.124)$$

Ilustremos este método con el ejemplo de una partícula sujeta a una fuerza  $F$  positiva constante. El hamiltoniano es entonces

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} - Fx. \quad (1.125)$$

En la representación *momental* tendremos

$$\begin{aligned} H\phi(p) &= E\phi(p) \\ \left( \frac{p^2}{2m} - E - i\hbar F \frac{\partial}{\partial p} \right) \phi(p) &= 0. \end{aligned} \quad (1.126)$$

Es inmediato integrar la solución a

$$\phi_E(p) = C \exp \left[ -\frac{i}{\hbar F} \left( \frac{p^3}{6m} - Ep \right) \right]. \quad (1.127)$$

La propiedad de ortogonalidad

$$\delta(E - E') = \int dp \phi_E^*(p) \phi_{E'}(p) = C^2 \int dp e^{ip(E-E')/\hbar F} \quad (1.128)$$

permite determinar la constante de normalización  $C$  como

$$C = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar F}}. \quad (1.129)$$

La representación *espacial* se obtiene transformando

$$\begin{aligned} \psi_E(x) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} dp e^{ipx/\hbar} \phi_E(p) = A \int_{-\infty}^{\infty} du e^{i(u^3/3 - uy)} \\ A &\equiv \frac{(2m/\hbar^2)^{1/3}}{2\pi F^{1/6}} & u &\equiv -(2m\hbar F)^{-1/3} p \\ y &\equiv \alpha \left( x + \frac{E}{F} \right) & \alpha &\equiv \left( \frac{2\pi F}{\hbar^2} \right)^{1/3}. \end{aligned} \quad (1.130)$$

Usando (1.130), la función de Green (1.124) será

$$G(x', x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} dE \psi_E^*(x') \psi_E(x) e^{-iEt/\hbar}. \quad (1.131)$$

Usando la variable  $z = \alpha(x' + E/F)$  tendremos

$$\begin{aligned} G(x', x, t) &= A^2 \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-iEt/\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} du \\ &\quad \times \int_{-\infty}^{\infty} dv e^{-i(v^3/3 - vz)} e^{i(u^3/3 - uy)} \\ &= \frac{2\pi F}{\alpha} A^2 \int_{-\infty}^{\infty} du \int_{-\infty}^{\infty} dv e^{-i[v^3/3 - u^3/3 - vx'\alpha + ux\alpha]} \\ &\quad \times \delta\left(u + \frac{Ft}{\alpha\hbar} - v\right) \\ &= \sqrt{\frac{m}{2\pi i\hbar t}} \exp i \left[ \frac{m}{2\hbar t} (x - x')^2 \right. \\ &\quad \left. + \frac{Ft}{2\hbar} (x + x') - \frac{1}{12} \left( \frac{Ft}{\alpha\hbar} \right)^3 \right] \end{aligned} \quad (1.132)$$

donde se usaron (1.51) y (1.114). Finalmente, para calcular  $\Psi(x, t)$  de la (1.123) supongamos un paquete mínimo a  $t = 0$  y con  $\bar{x} = 0 = \bar{p}$

$$\Psi(x, 0) = [2\pi(\Delta x)^2]^{-1/4} e^{-x^2/4(\Delta x)^2}. \quad (1.133)$$

Usando nuevamente (1.114), esto deja

$$\begin{aligned} |\Psi(x, t)|^2 &= \left[ 2\pi(\Delta x)^2 \left( 1 + \frac{\hbar^2 t^2}{4m^2(\Delta x)^4} \right) \right]^{-1/2} \\ &\quad \times \exp \left[ - \frac{\left( x - \frac{1}{2} \frac{F}{m} t^2 \right)^2}{2(\Delta x)^2 \left( 1 + \frac{\hbar^2 t^2}{4m^2(\Delta x)^4} \right)} \right]. \end{aligned} \quad (1.134)$$

**Ejercicio 1.17.** *a)* Proporcione los pasos intermedios para justificar (1.134) a partir de (1.123), (1.132), (1.133), *b)* ¿Cómo cambiaría (1.134) si, en vez de (1.133), empleáramos (1.119) para  $\Psi(x, 0)$  con  $\bar{x} = 0$  pero  $\bar{p} \neq 0$ ? ■

El tope del paquete (1.134) se desplaza con una *aceleración*  $F/m$  constante de acuerdo con las leyes de Newton sobre caída libre, pero ni su amplitud ni su ancho dependen de la fuerza  $F$ . Si  $F \rightarrow 0$  caemos en el caso libre discutido anteriormente (pero sin velocidad inicial).

### 1.8. Tres enfoques de un sistema cuántico

Existen por lo menos tres formas de *enfocar* la evolución temporal de un sistema cuántico: i) el enfoque de *Schrödinger* en que los operadores no dependen del tiempo pero los estados sí; ii) el enfoque de *Heisenberg* donde los operadores dependen del tiempo pero los estados no; y iii) el enfoque de *Dirac* (o de interacción) en que ambos operadores y estados dependen del tiempo pero de una sola parte del Hamiltonian total. Esta parte por lo general es de fácil solución. Únicamente analizaremos aquí el primer caso.

En el *enfoque de Schrödinger* la evolución dinámica se rige por (1.15), o sea

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(q, t)}{\partial t} = H\Psi(q, t) \quad (1.135)$$

y donde un operador cualquiera  $A$  es (casi siempre) independiente del tiempo, es decir,  $\partial A / \partial t = 0$ . Su valor esperado  $\langle A \rangle$ , sin embargo, sí dependerá del tiempo; de hecho

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} \langle A \rangle &= i\hbar \frac{d}{dt} \langle \Psi(t) | A | \Psi(t) \rangle \\ &= \langle \Psi(t) | [A, H] | \Psi(t) \rangle \\ &\equiv \langle [A, H] \rangle \end{aligned} \quad (1.136)$$

donde se usó (1.135). Esta ecuación [que a veces se conoce como el *teorema de Ehrenfest* pues de ella se obtienen como caso

particular (1.64) si tomamos  $A = x$  es la versión cuántica de la ecuación *clásica*

$$\begin{aligned}\frac{da}{dt} &= \sum_i \left( \frac{\partial a}{\partial x_i} \frac{dx_i}{dt} + \frac{\partial a}{\partial p_i} \frac{dp_i}{dt} \right) \\ &= \sum_i \left( \frac{\partial a}{\partial x_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial a}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial x_i} \right) \equiv \{a, H\}\end{aligned}\quad (1.137)$$

donde  $a = a(p_i(t), x_i(t))$ ,  $i = 1, 2, \dots, N$  y  $H$  es la función hamiltoniana del sistema. El paréntesis  $\{\cdot, \cdot\}$  se llama *paréntesis de Poisson*. Consideremos dos ejemplos de (1.136).

El primer ejemplo nos da el *principio de incertidumbre energía-tiempo*: con (1.90) tendremos que

$$\Delta A \Delta H \geq \frac{1}{2} |\langle [A, H] \rangle| = \frac{\hbar}{2} \left| \frac{d}{dt} \langle A \rangle \right| \quad (1.138)$$

donde la última igualdad es (1.136). Sea  $\Delta t$  el intervalo de tiempo durante el cual un sistema cuántico evoluciona y sea  $A$  un operador que corresponde a alguna propiedad de ese sistema mediante la cual podemos medir el paso del tiempo. Esto podría ser por ejemplo el movimiento de las manecillas de un reloj, el giro de la tierra, etcétera. Durante el intervalo  $\Delta t$  el valor esperado  $\langle A \rangle$  cambiará por  $\Delta t d\langle A \rangle / dt$  y este cambio será apreciable si, siendo  $\Delta A$  la incertidumbre definida por (1.97)

$$\Delta t \frac{d}{dt} \langle A \rangle \geq \Delta A. \quad (1.139)$$

Multiplicando (1.138) por  $\Delta t$  y haciendo uso de (1.139) queda

$$\Delta t \Delta A \Delta E \equiv \Delta t \Delta A \Delta H \geq \frac{\hbar}{2} \left| \Delta t \frac{d}{dt} \langle A \rangle \right| \geq \frac{\hbar}{2} \Delta A \quad (1.140)$$

o bien

$$\Delta t \Delta E \geq \hbar/2. \quad (1.141)$$

El significado de esta desigualdad es que a un estado observado durante un intervalo de tiempo  $\Delta t$  finito no puede atribuírsele

una energía definida. Notemos que esto concuerda con la discusión en torno a (1.47) sobre estados estacionarios y metaestables.

Desde que Yukawa propuso en 1935 la idea de que las fuerzas *nucleares* entre dos nucleones provienen del intercambio de uno (o más) mesones  $\pi$  (*piones*), todas las fuerzas fundamentales de la naturaleza (electromagnética, débil y gravitacional, además de la nuclear) se han modelado como debidas al intercambio de algún *bosón* en analogía al mesón  $\pi$ . El intercambio ocurre después de haberse *creado* el bosón en forma *virtual* por una de las partículas de la pareja, violándose el principio de conservación de energía por la cantidad  $mc^2$ , donde  $m$  es la masa del bosón. Sin embargo, esto sucede dentro de un intervalo de tiempo *menor* que el permitido por la igualdad en (1.141). En el caso nuclear tendríamos  $mc^2\Delta t = \hbar/2$  y  $\Delta t \simeq r_0/c$ , donde  $r_0$  es el *alcance* máximo de la fuerza, si suponemos que el pión virtual viaja con la velocidad de la luz  $c$ . De aquí determinamos, para la masa del pión  $mc^2 \simeq 137$  MeV, que  $r_0 = \hbar^2/2mc^2 \simeq 10^{-13}$  cm  $\equiv 1$  fermi. Esto concuerda con el alcance de las fuerzas nucleares determinado empíricamente.

Como segundo ejemplo de (1.136), deduzcamos el *teorema virial cuántico*. Para una partícula bajo la influencia del hamiltoniano  $H = p^2/2m + V(x)$  y el operador  $A \equiv xp$ , tendremos que (1.136) se reduce a

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle xp \rangle = \left\langle \left[ xp, \frac{p^2}{2m} + V(x) \right] \right\rangle = \frac{\hbar}{i} \left[ \left\langle x \frac{\partial V(x)}{\partial x} \right\rangle - \left\langle \frac{p^2}{m} \right\rangle \right] \quad (1.142)$$

donde se empleó la regla de conmutación (1.96). Para un *estado estacionario* el miembro izquierdo será nulo; por lo tanto, si  $T$  es la energía cinética de la partícula y  $\langle B \rangle = \bar{B}$  para cualquier operador  $B$

$$2\bar{T} = x \overline{\frac{\partial V(x)}{\partial x}}. \quad (1.143)$$



Si  $V(x) = \alpha x^\nu$ , con  $\alpha$  y  $\nu$  reales, tendremos

$$\begin{aligned} 2\bar{T} &= \nu\bar{V} \\ E = \bar{T} + \bar{V} &= \left(1 + \frac{\nu}{2}\right)\bar{V} = \left(1 + \frac{2}{\nu}\right)\bar{T} \\ &= \begin{cases} 2\bar{T} & \text{para } \nu = 2 \\ -\bar{T} & \text{para } \nu = -1. \end{cases} \end{aligned} \quad (1.144)$$

**Ejercicio 1.18.** Generalice: a) los resultados (1.143) y (1.144) a tres dimensiones y b) el resultado (1.143) al caso de  $N$  partículas. ■

El resultado (1.143) para  $N$  cuerpos en tres dimensiones es

$$\begin{aligned} 2\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2\right) &= \sum_{i=1}^N \left(x_i \frac{\partial V}{\partial x_i} + y_i \frac{\partial V}{\partial y_i} + z_i \frac{\partial V}{\partial z_i}\right) \\ &= \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \nabla V(\mathbf{r}_i). \end{aligned} \quad (1.145)$$

Si  $V(x_1, \dots, x_N, y_1, \dots, y_N, z_1, \dots, z_N)$  es *homogéneo* de grado  $\nu$  entonces, por el teorema de Euler y llamando  $q_1 \equiv x_1, q_2 \equiv x_2, \dots, q_{3N} \equiv z_N$

$$\sum_{k=1}^{3N} q_k \frac{\partial V}{\partial q_k} = \nu V \quad (1.146)$$

y (1.145) se reduce a

$$2\bar{T} = \nu\bar{V}. \quad (1.147)$$

En el caso de un átomo polielectrónico con  $Z$  electrones tenemos que

$$\begin{aligned} V &= -Ze^2 \sum_{i=1}^N \frac{1}{\sqrt{x_i^2 + y_i^2 + z_i^2}} \\ &\quad + e^2 \sum_{i < j}^N \frac{1}{\sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2}} \end{aligned}$$

es homogéneo, pues claramente  $V(\dots, \lambda q_l, \dots) = \lambda^\nu V(\dots, q_l, \dots)$  con grado  $\nu = -1$ . Por lo tanto

$$2\overline{T} = -V \quad E = \overline{T} + \overline{V} = -\overline{T} \quad (1.148)$$

lo que permite calcular las energías atómicas de amarre calculando tan sólo el valor esperado del operador energía cinética.



## POTENCIALES Y BARRERAS UNIDIMENSIONALES

En este capítulo se estudian ejemplos de sistemas simples en los que la ecuación de Schrödinger admite soluciones exactas y donde podremos examinar cómo surgen los estados estacionarios. Estos ejemplos son la idealización de sistemas que aparecen en la naturaleza y su tratamiento nos ilustrará el poder de la mecánica cuántica.

### 2.1. Continuidad de la función de onda y de sus derivadas

Consideremos ahora la solución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para una partícula de masa  $m$  en un campo de energía potencial  $V(x)$ , a saber

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(x)] \psi(x) = 0. \quad (2.1)$$

Conforme a la interpretación de Born de  $|\psi(x)|^2$  como densidad de probabilidad, debemos exigir que  $\psi(x)$  sea *continua* (y, por supuesto, finita) para toda  $x$ . De lo contrario tendríamos que idear causas físicas extrañas para explicar saltos bruscos en probabilidad. La primera derivada de  $\psi(x)$  también será continua en general (aunque no siempre). Sin embargo, está claro de (2.1) que si  $V(x)$  es discontinua, la segunda derivada de  $\psi(x)$  también deberá serlo. Considérense los cuatro casos típicos de la figura 2.1 para una función  $V(x)$  de potencial. Para el caso (b), la solución de la ecuación (2.1) (que no diverge cuando  $x \rightarrow \infty$ )

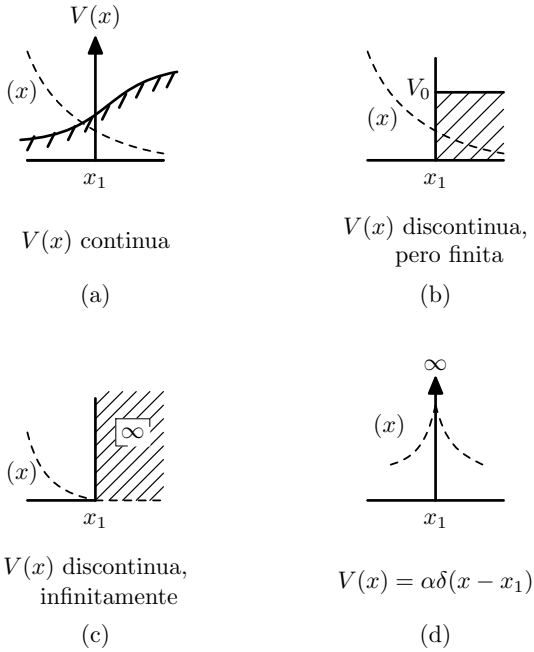


Figura 2.1

para  $x \geq x_1$  y  $V_0 > E$  claramente ser á

$$\psi(x) = \exp\left(-x\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E)}\right) \quad x \geq x_1. \quad (2.2)$$

Cuando  $V_0 \rightarrow \infty$ , caso (c), tendremos de aquí simplemente que

$$\psi(x) = 0 \quad x \geq x_1. \quad (2.3)$$

Ahora integremos (2.1) desde  $x_1 - \epsilon$  hasta  $x_1 + \epsilon$ , donde  $x_1$  es el punto indicado en la figura 2.1 y  $\epsilon$  una cantidad positiva que luego se hará tender a cero. Entonces

$$\left.\frac{d\psi}{dx}\right|_{x_1+\epsilon} - \left.\frac{d\psi}{dx}\right|_{x_1-\epsilon} = \frac{2m}{\hbar^2} \int_{x_1-\epsilon}^{x_1+\epsilon} dx [V(x) - E]\psi(x) \quad (2.4)$$

da, luego de tomar  $\epsilon \rightarrow 0$ ,

$$0 \quad \text{casos (a) y (b)} \quad (2.5)$$

$$\frac{2m}{\hbar^2} \alpha \psi(x_1) \quad \text{casos (c) y (d)} \quad (2.6)$$

La discontinuidad en  $x_1$  de la *primera* derivada de  $\psi(x)$  en los casos (c) y (d) se muestra esquemáticamente en la figura 2.1(d). Salvo estos dos ejemplos *patológicos*, la derivada de la función de onda es siempre continua.

## 2.2. Pozo rectangular

Resolvamos para energías *negativas* la ecuación (2.1) con el potencial de la figura 2.2, llamado *pozo cuadrado* de alcance  $a$  y profundidad  $V_0$  ( $-V_0 < E < 0$ ). Definiendo los dos parámetros *reales y positivos*

$$k \equiv \sqrt{-\frac{2mE}{\hbar^2}} > 0 \quad (2.7)$$

$$K \equiv \sqrt{\frac{2m(E + V_0)}{\hbar^2}} > 0 \quad (2.8)$$

las soluciones de (2.1) en las tres regiones I, II y III indicadas en la figura serán

$$\begin{aligned} \psi_I(x) &= Ae^{kx} + A'e^{-kx} \\ \psi_{II}(x) &= Be^{iKx} + B'e^{-iKx} \\ \psi_{III}(x) &= C'e^{kx} + Ce^{-kx} \end{aligned} \quad (2.9)$$

donde la finitud de  $\psi(x)$  requiere en principio que  $A' = C' = 0$ . La continuidad de  $\psi(x)$  y  $\psi'(x)$ , exigidas en  $x = -a/2$  y  $x = a/2$ , nos da cuatro ecuaciones con las cuales podemos determinar las cuatro constantes restantes  $A, B, B'$  y  $C$ . Estas son, respectiva-

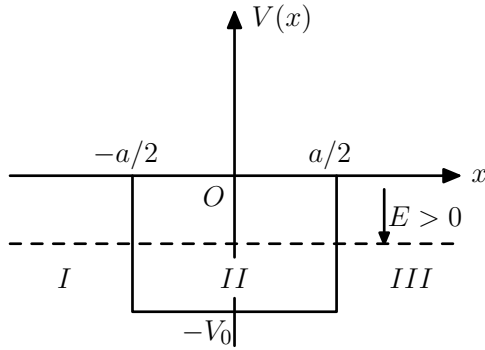


Figura 2.2

mente,

$$\begin{aligned}
 Ae^{-ka/2} &= Be^{-iKa/2} + B'e^{iKa/2} \\
 kAe^{-ka/2} &= iKBe^{-iKa/2} - iKB'e^{iKa/2} \\
 Ce^{-ka/2} &= Be^{iKa/2} + B'e^{-iKa/2} \\
 -kCe^{-ka/2} &= iKBe^{iKa/2} - iKB'e^{-iKa/2}.
 \end{aligned} \tag{2.10}$$

**Ejercicio 2.1.** A partir de las cuatro ecuaciones anteriores, obtenga la ecuación trascendente que permite encontrar las energías permitidas en función de  $V_0$ ,  $a$  y  $m$ , a saber:

$$\left( \frac{k - iK}{k + iK} \right)^2 = e^{2iKa}. \tag{2.11}$$

■

De (2.11) tenemos que

$$\frac{k^2 - K^2 - 2ikK}{k^2 + K^2} = \frac{k - iK}{k + iK} = \mp e^{iKa} \equiv \mp (\cos Ka + i \sin Ka) \tag{2.12}$$

y analizaremos ambos casos. **Signo superior.** La ecuación compleja equivale a las *dos* ecuaciones reales

$$\sin Ka = \frac{2kK}{k^2 + K^2}, \quad \cos Ka = -\frac{k^2 - K^2}{k^2 + K^2} \tag{2.13}$$

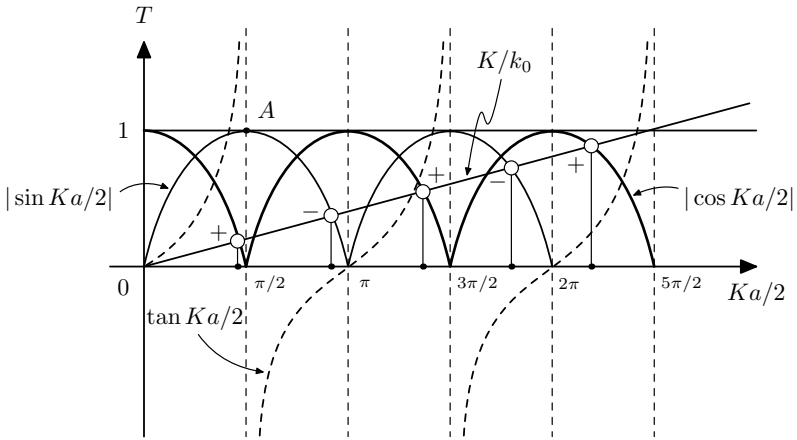


Figura 2.3

o, usando las identidades  $\tan(\alpha/2) = \sin \alpha / (1 + \cos \alpha)$  y  $\cos^{-2}(\alpha/2) = 1 + \tan^2(\alpha/2)$ ,

$$\tan \frac{Ka}{2} = \frac{k}{K} > 0, \quad \left| \cos \frac{Ka}{2} \right| = \frac{K}{k_0} \quad (2.14)$$

$$k_0 \equiv \sqrt{k^2 + K^2} = \sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2}}. \quad (2.15)$$

**Signo inferior.** En ese caso la ecuación (2.12) lleva a las (2.13) pero con signo cambiado en el miembro derecho, de modo que

$$\tan \frac{Ka}{2} = -\frac{K}{k} < 0, \quad \left| \sin \frac{Ka}{2} \right| = \frac{K}{k_0}. \quad (2.16)$$

El problema no se presta a una solución analítica cerrada, pero sí a una solución *gráfica*, mostrada en la figura 2.3, que ilustra el caso de un pozo suficientemente profundo como para ligar cinco y sólo cinco estados con niveles de energía negativa.

**Ejercicio 2.2.** A partir de las ecuaciones (2.10) deduzca que las constantes  $B$  y  $B'$  son tales que

$$\text{i. } \psi(x) = \psi(-x), \quad \text{para estados } par \quad (2.17)$$



ii.  $\psi(x) = -\psi(-x)$ , para estados *impar*. ■

De (2.17) percibimos que el estado más ligado será *par* (+, en la figura 2.3), el próximo será *impar* (−, en la misma figura 2.3), etc. Además, como la recta de la figura está *a la izquierda* del punto A, es decir que su pendiente  $2/k_0a \geq 2/\pi$ , habrá uno y sólo un nivel ligado. Esto es, cuando

$$0 \leq k_0 < \frac{\pi}{a} \quad \text{o bien} \quad 0 \leq V_0 < \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2}. \quad (2.18)$$

Pero no importa cuán somero, el pozo *siempre* tendrá al menos un estado ligado. Este fenómeno se sostiene en dos pero no en tres dimensiones, como veremos después.

**Ejercicio 2.3.** Demuestre de (2.14) que si  $k_0a \rightarrow 0$  (pozo somero y/o estrecho), la energía de amarre del único estado ligado es  $E \rightarrow -mV_0^2a^2/2\hbar^2 + \mathcal{O}(V_0^3)$ . ■

Finalmente, si la pendiente  $2/k_0a$  de la recta es casi nula, o sea  $V_0a^2 \gg \pi^2\hbar^2/2m$ , el número de niveles ligados tenderá a infinito y éstos estarán dados por

$$\begin{aligned} \frac{Ka}{2} &= \frac{1}{2}n\pi \quad n = 1, 2, \dots, \\ E &= \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2} - V_0. \end{aligned} \quad (2.19)$$

Este es el espectro de energías más bajas posibles de una partícula *casi* encerrada en una caja unidimensional con paredes altas. El resultado valdrá para *todas* las posibles energías, altas y bajas, si  $V_0 \rightarrow \infty$  en cuyo caso las energías  $n^2\pi^2\hbar^2/2ma^2$  se miden desde el *fondo* del pozo. El caso límite de  $V_0 \rightarrow \infty$  también se obtiene directamente como sigue. Supongamos que

$$V(x) = \begin{cases} 0, & 0 \leq x \leq a, \\ \infty, & x \leq 0, x \geq a. \end{cases} \quad (2.20)$$

Entonces, la solución a (2.1) será

$$\psi(x) = \begin{cases} Be^{ikx} + B'e^{-ikx} & \text{si } 0 \leq x \leq a, \\ 0 & \text{si } x < 0, x > a, \end{cases} \quad (2.21)$$

y la condición  $\psi(0) = 0$  exige que  $B = -B'$ . Por lo tanto,

$$\psi(x) = 2iB \sin kx, \quad E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (2.22)$$

Ahora, la condición  $\psi(a) = 0$  impone

$$\begin{aligned} \sin ka &= 0, \\ k &= \frac{n\pi}{a}, \quad n = 1, 2, \dots, \\ E_n &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \end{aligned} \quad (2.23)$$

que coincide con (2.18); observemos que ahora las energías se miden desde el fondo. Es fácil ver que la condición de normalización  $\int_0^{a/2} dx |\psi(x)|^2 = 1$  y (2.22), permiten escribir las funciones de onda normalizadas como

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x \quad n = 1, 2, \dots \quad (2.24)$$

**Ejercicio 2.4.** a) Deduzca las eigenfunciones normalizadas y energías propias de una partícula en el pozo de potencial  $V(x) = 0$  si  $|x| < a/2$  y  $V(x) = \infty$  si  $|x| > a/2$ . b) Esboce los primeros cinco niveles y sus funciones de onda. ■

### 2.3. El potencial delta atractivo

Si  $V(x) = -\alpha\delta(x)$ ,  $\alpha > 0$ , la ecuación (2.1) se reduce a

$$\psi''(x) + \frac{2m}{\hbar^2} E\psi(x) = 0 \quad x \neq 0. \quad (2.25)$$

Para estados ligados  $E = -|E|$  y la solución regular en  $x = \pm\infty$  será

$$\psi(x) = e^{-\beta|x|} \quad \beta \equiv \sqrt{\frac{2m|E|}{\hbar^2}} \quad (2.26)$$

suponiendo  $E = -|E|$  (es decir, para estados ligados). Utilizando la ecuación (2.6) tenemos

$$\psi'(0^+) - \psi'(0^-) = \frac{-2m}{\hbar^2} \alpha \psi(0), \quad (2.27)$$

donde al sustituir (2.25) obtenemos  $\beta = m\alpha/\hbar^2$  o bien,

$$E = -\frac{m\alpha^2}{2\hbar^2}. \quad (2.28)$$

Esta es la energía del *único* estado ligado por este pozo de potencial.

**Ejercicio 2.5.** *Modelo del ion  $H_2^+$ .* (a) Si  $E_2$  es la energía de amarre de una partícula en el pozo *doble*  $-(\hbar^2\lambda/2ma)[\delta(x-a) + \delta(x+a)]$ , con  $\lambda, a > 0$ , en tanto que  $E_1$  es la del pozo *simple*  $-(\hbar^2\lambda/2ma)\delta(x)$ , demostrar que  $E_2 < E_1$ . (El primer caso representa al ion  $H_2^+$ ; el segundo al sistema *no ligado* de H más  $H^+$ ) (b) Mostrar que si  $a \rightarrow \infty$ ,  $|E_2| \rightarrow |E_1|(1 + 2e^{-2K_2a})$ , donde  $K_2 \equiv \sqrt{2m|E_2|/\hbar^2}$ . ■

## 2.4. Transmisión por barreras

Ahora vamos a tratar casos en que el potencial es repulsivo, y por lo tanto las energías permitidas deben ser positivas. Aquí se presenta el fenómeno cuántico de *efecto túnel*, esto es, la posibilidad de que una partícula pueda *atravesar* una barrera de potencial aun cuando la altura de ésta sea mayor que la energía cinética de la partícula. Este suceso se verifica en procesos tan distintos como el decaimiento de partículas alfa en los núcleos, la física de semiconductores, la estructura molecular y la aparición de tumores cancerosos asociados al envejecimiento orgánico.

### 2.4.1. Barrera rectangular

Considérese el potencial de la figura 2.4. **Caso  $E \geq V_0$ .** En

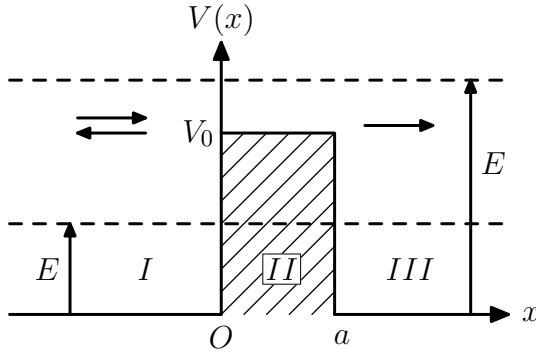


Figura 2.4

las tres regiones indicadas las soluciones de la ecuación de Schrödinger serán

$$\psi_I(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad (2.29)$$

$$\psi_{II}(x) = Ge^{iKx} + Fe^{-iKx} \quad (2.30)$$

$$\psi_{III}(x) = Ce^{ikx} + De^{-ikx}. \quad (2.31)$$

Como antes, se definen los parámetros  $k$  y  $K$  reales y positivos

$$k \equiv \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \geq 0 \quad K \equiv \sqrt{\frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2}} \geq 0. \quad (2.32)$$

Si suponemos que la partícula es lanzada hacia la derecha, entonces  $A$  es la amplitud de la onda *incidente*,  $B$  la amplitud de la onda *reflejada* por la barrera y  $C$  de la *transmitida*. Por construcción,  $D = 0$ . La continuidad de  $\psi(x)$  y  $\psi'(x)$  en  $x = 0$  y  $x = a$  da las ecuaciones

$$\begin{aligned} A + B &= G + F, \\ k(A - B) &= K(G - F), \\ Ge^{iKa} + Fe^{-iKa} &= Ce^{ika}, \\ K(Ge^{iKa} - Fe^{-iKa}) &= kCe^{ika}. \end{aligned} \quad (2.33)$$

Estas aparentemente no son suficientes para determinar las *cinco* constantes  $A, B, C, G$  y  $F$  involucradas. Sin embargo, sólo necesitamos determinar los llamados coeficientes de transmisión  $T$  y reflexión  $R$  definidos por

$$T \equiv \left| \frac{C}{A} \right|^2 \quad R \equiv \left| \frac{B}{A} \right|^2. \quad (2.34)$$

**Ejercicio 2.6.** Justifique estas definiciones partiendo de  $T \equiv J_{\text{trans}}/J_{\text{inc}}$ ,  $R \equiv J_{\text{ref}}/J_{\text{inc}}$ , usando (1.59). ■

Eliminando  $G$  y  $F$  en (2.4.1) llegamos a las expresiones explícitas

$$T = \frac{4E(E - V_0)}{V_0^2 \sin^2 Ka + 4E(E - V_0)} \quad (2.35)$$

$$R = \frac{V_0^2 \sin^2 Ka}{V_0^2 \sin^2 Ka + 4E(E - V_0)} \quad (2.36)$$

las cuales se cumplen evidentemente con la condición (de conservación de flujos)  $R + T = 1$ . Esta última relación es más que consecuencia de  $J_{\text{trans}} + J_{\text{ref}} = J_{\text{inc}}$ . El caso especial  $E = V_0$  en las ecuaciones (2.34) nos será útil; llamando los coeficientes correspondientes a esta energía  $T_0$  y  $R_0$ , se tiene

$$T_0 = \frac{1}{1 + ma^2 V_0 / 2\hbar^2} \quad R_0 = \frac{1}{1 + 2\hbar^2 / ma^2 V_0}. \quad (2.37)$$

**Ejercicio 2.7.** Verifíquense las ecuaciones (2.34) y (2.35). ■

De (2.34) es evidente que habrá transparencia perfecta ( $R = 0$ ,  $T = 1$ ) cuando

$$\sin Ka = 0, \quad Ka = n\pi, \quad n = 1, 2, \dots \quad (2.38)$$

o sea, cuando el ancho  $a$  de la barrera

$$a = \frac{n\pi}{K} \equiv \frac{n\lambda}{2} \quad n = 1, 2, \dots \quad (2.39)$$

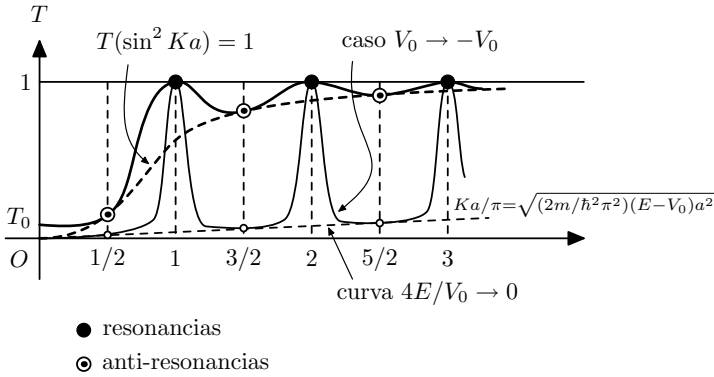


Figura 2.5

acomode un número semientero de longitud de onda. Esto quiere decir que se forman ondas estacionarias llamadas *resonancias*. Por otro lado, cuando  $\sin Ka = 1$ , la función  $T$  adquiere su valor mínimo en los puntos  $Ka = n\pi/2$  ( $n = 1, 2, \dots$ ), llamados *anti-resonancias*. Si graficamos  $T$  contra  $Ka/\pi$ , se tendrá la curva gruesa de la figura 2.5, que se acota por debajo por la curva gruesa a trazos que representa  $T$  con  $\sin^2 Ka = 1$ , a saber

$$\begin{aligned}
 T \geq T(\sin^2 Ka = 1) &= \frac{4(Q^2 + V_0)Q^2}{V_0^2 + 4(Q^2 + V_0)Q^2} \\
 &= \begin{cases} 4Q^2/V_0, & \text{cuando } Q \rightarrow 0, \\ 1, & \text{cuando } Q \rightarrow \infty, \end{cases} \\
 Q^2 \equiv \frac{\hbar^2 K^2}{2m} &\equiv E - V_0. \quad (2.40)
 \end{aligned}$$

Está claro que el resultado *clásico* para  $T$  sería el escalón  $\theta(Ka/\pi)$ , donde  $\theta(x) \equiv [1 + \text{sgn}(x)]/2$  es la función escalón de Heaviside. De hecho, este límite se recupera si tomamos  $\lambda \gg a$  o bien  $Ka \rightarrow 0$  en la ecuación (2.34). Nótese que las energías  $E$  a las que se dan las llamadas *resonancias*, de las ecuaciones (2.36) y (2.31), satisfacen exactamente la ecuación (2.18) para los

niveles *ligados* de una partícula *casi* encerrada en una caja de longitud  $a$ , *salvo por el signo de*  $V_0$ . Esto sugiere que si hacemos el cambio  $V_0 \rightarrow -V_0$ , es decir, transformamos la barrera en un pozo, el coeficiente de transmisión  $T$  tendrá el comportamiento indicado en la figura 2.5. Las curvas delgadas muestran resonancias tan angostas como se quiera, siempre y cuando se verifique que  $E/V_0 \ll 1$ . En este caso la cota inferior (curva delgada a trazos) será, por la ecuación (2.38), una recta con pendiente casi cero. Pasemos ahora al caso de la barrera de la figura 2.4. **Caso**  $E < V_0$ . Aquí conviene redefinir la  $K$  de las ecuaciones (2.31) de la siguiente manera

$$K \equiv i\sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}} \equiv i/2d \quad (2.41)$$

donde  $d$  es la *profundidad de penetración*, que es positiva. Las soluciones en las regiones I y III no cambian, pero en la región II tendremos, en vez de la ecuación (2.29), las funciones (*no* oscilantes) exponenciales

$$\psi_{II}(x) = Ge^{-x/2d} + Fe^{x/2d}. \quad (2.42)$$

Haciendo uso de la identidad  $\sin i\alpha = i \sinh \alpha$ , con  $\alpha$  real, las ecuaciones (2.34) pasan a ser

$$T = \frac{4E(V_0 - E)}{V_0^2 \sinh^2(a/2d) + 4E(V_0 - E)}, \quad (2.43)$$

$$R = \frac{V_0^2 \sinh^2(a/2d)}{V_0^2 \sinh^2(a/2d) + 4E(V_0 - E)}. \quad (2.44)$$

Notemos dos límites importantes. Si  $a/2d \gg 1$  (baja energía y/o barrera muy ancha), tenemos de (2.39) y (2.41) que

$$T \xrightarrow{a/2d \gg 1} \frac{16E(V_0 - E)}{V_0^2} \exp\left(-\sqrt{\frac{8m(V_0 - E)a^2}{\hbar^2}}\right) \xrightarrow{\hbar \rightarrow 0} 0 \quad (2.45)$$

siendo el último límite el resultado clásico. Por otro lado, si  $V_0 \rightarrow \infty$  y  $a \rightarrow 0$ , de modo que  $V_0 a = \alpha = \text{constante}$ , entonces

(2.41) da

$$T \xrightarrow[\substack{\alpha \rightarrow 0, V_0 \rightarrow \infty \\ (V_0 \alpha \equiv \alpha)}]{\left[1 + \frac{\alpha^2 m^2}{\hbar^4 k^2}\right]^{-1}} \xrightarrow{\alpha \rightarrow \infty} 0, \quad E \equiv \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (2.46)$$

que corresponde a una barrera delta repulsiva.

**Ejercicio 2.8.** Partiendo de la barrera  $V(x) = \alpha \delta(x)$ ,  $\alpha > 0$ , plantee las soluciones de la ecuación de Schrödinger para  $x \neq 0$  y use la (2.6) para deducir *directamente* el miembro derecho de (2.43). ■

### 2.4.2. Decaimiento alfa

Uno de los primeros éxitos notables de la mecánica cuántica fue la fundamentación, en 1928, por Gamow e independiente-mente por Condon y Gurney, de la ley empírica de Geiger y Nuttall conocida desde 1911. Ésta relaciona, a través de la tabla de núclidos, el logaritmo de la vida media  $\tau$  de los núcleos  $\alpha$ -activos con la energía cinética  $E$  de las partículas alfa emitidas, mediante la expresión empírica

$$\ln \tau = C_0 + \frac{C_1}{\sqrt{E}} \quad C_0, C_1 \text{ constantes.} \quad (2.47)$$

El potencial que experimenta una partícula  $\alpha$  en el interior del núcleo se modela de la manera indicada en la figura 2.6, donde  $r$  es la distancia al centro del núcleo residual de radio  $R_0$ ,  $-V_0$  la profundidad del potencial *nuclear* atractivo y la barrera es producida por la repulsión coulombiana entre la partícula alfa y el núcleo residual. La aparición empírica de partículas alfa liberadas anteriormente era imposible de entenderse pues correspondían a energías muy por debajo de la altura estimada de dicha barrera. La barrera de la figura 2.6 se descompone en tiras rectangulares y a cada una de ellas aplicamos (2.42) de la que, sin embargo, sólo interesa la variación con  $E$  del argumento de la exponencial. Por consiguiente, partiendo de la (2.42)



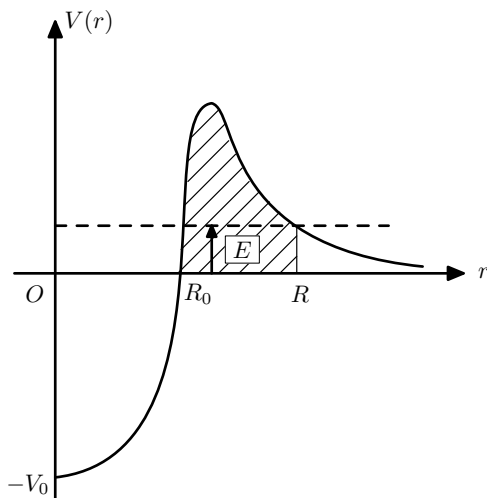


Figura 2.6

escribiremos

$$\begin{aligned}
 T &\cong \exp \left( -\frac{1}{\hbar} \int_{R_0}^R dr \sqrt{8m \left( \frac{q_1 q_2}{r} - \frac{q_1 q_2}{R} \right)} \right) \\
 &= \exp \left( -\frac{\sqrt{8mE}}{\hbar} \int_{R_0}^R dr \left( \frac{R}{r} - 1 \right)^{\frac{1}{2}} \right) \quad (2.48)
 \end{aligned}$$

donde  $q_1 = 2e$  y  $q_2 = Ze$  son, respectivamente, las cargas (positivas) de la partícula  $\alpha$  y del núcleo residual de la energía cinética  $E = q_1 q_2 / R$  con  $R$  el radio al que la  $\alpha$  emitida emerge de la barrera. Haciendo el cambio de variable  $r \equiv R \cos^2 x$  en la

ecuación (2.45), cuando  $R_0 \ll R$  tendremos,

$$\begin{aligned}
 T &= \exp \left( -\frac{\sqrt{32mE}}{\hbar} R \int_0^{\arccos R_0/R} dx \sin^2 x \right) \\
 &= \exp \left( -\frac{\sqrt{8mq_1q_2R}}{\hbar} \left[ \arccos \sqrt{\frac{R_0}{R}} - \sqrt{\frac{R_0}{R}} \sqrt{1 - \frac{R_0}{R}} \right] \right) \\
 &\xrightarrow{R_0 \ll R} \exp \left( -\frac{\sqrt{8mq_1q_2}}{\hbar} \left[ \frac{1}{2}\pi\sqrt{R} - \sqrt{R_0} \right] \right) \\
 &= \exp \left( \frac{1}{\hbar} \left[ \sqrt{8mq_1q_2R_0} - \frac{2\pi q_1q_2}{v} \right] \right). \tag{2.49}
 \end{aligned}$$

Aquí se usaron los desarrollos para  $x \ll 1$  de  $\arccos x \simeq \pi/2 - x + \dots$  y  $\sqrt{1-x} \simeq 1 - x/2 + \dots$ , y se definió en el último paso la velocidad  $v$  de la partícula alfa al infinito por

$$E \equiv \frac{q_1q_2}{R} \equiv \frac{1}{2}mv^2. \tag{2.50}$$

Por otro lado, dentro del núcleo, hablamos de una velocidad  $v_i$  interior definida por

$$\frac{1}{2}mv_i^2 = E + V_0 \simeq V_0. \tag{2.51}$$

Por lo tanto, el número de colisiones por segundo de una partícula alfa interior sería  $v_i/2R_0$ , y la probabilidad de que esa partícula alfa escape del núcleo es

$$\tau^{-1} \equiv \frac{v_i}{2R_0} T. \tag{2.52}$$

Combinando las ecuaciones (2.46), (2.47), (2.48) y (2.49) tenemos una corroboración de la regla empírica (2.44) de Geiger y Nuttall.

### 2.4.3. Reflexión de electrones en el interior de un metal

Considérese una superficie metálica que, para los electrones conductores, proporciona un pozo de potencial

$$V(x) = -\frac{V_0}{1 + e^{x/a}} \quad V_0 > 0 \tag{2.53}$$

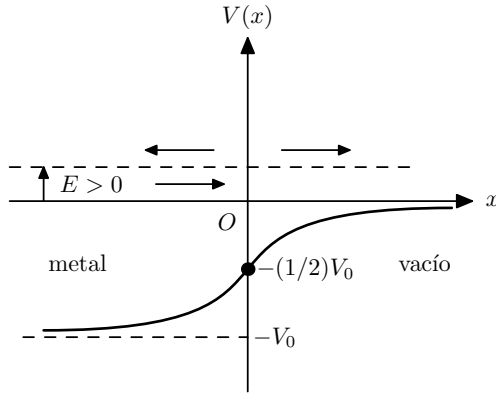


Figura 2.7

que claramente tiende al escalón  $-V_0\theta(-x)$  cuando  $a \rightarrow 0$  y que se ilustra en la figura 2.7. Definiendo la variable  $\xi \equiv -e^{-x/a}$  tendremos que para  $E > 0$ , la función de onda puede escribirse como

$$\psi(x) = \xi^{-ika} u(\xi) \quad (2.54)$$

donde el primer factor da el comportamiento en  $x \rightarrow \infty$ , es decir  $e^{ikx}$  y como antes,  $k \equiv \sqrt{2mE/\hbar^2}$ . Sustituyendo (2.51) en la ecuación de Schrödinger, la  $u(\xi)$  debe satisfacer

$$\xi(1-\xi)u''(\xi) + (1-2ika)(1-\xi)u'(\xi) - (k_0a)^2u(\xi) = 0 \quad (2.55)$$

donde  $k_0 \equiv \sqrt{2mV_0/\hbar^2}$ ; ésta es la ecuación diferencial hipergeométrica, con solución regular en  $x \rightarrow \infty$  ( $\xi \rightarrow 0$ ) dada por (B.3), o sea

$$\psi(x) = e^{ikx} F(i[K-k]a, -i[K+k]a; 1-2ika; -e^{-x/a}) \quad (2.56)$$

donde  $K = [2m(E+V_0)/\hbar^2] \equiv \sqrt{k^2 + k_0^2}$ . Para el otro extremo,  $x \rightarrow -\infty$ , el argumento de la función hipergeométrica diverge y

podemos usar la forma asintótica (B.6) con lo que

$$\begin{aligned} \psi(x) \xrightarrow{x \rightarrow -\infty} & \frac{\Gamma(1 - 2ika) \Gamma(-2iKa)}{\Gamma(-i[K + k]a) \Gamma(1 - i[K + k]a)} e^{-iKx} \\ & + \frac{\Gamma(1 - 2ika) \Gamma(2iKa)}{\Gamma(i[K - k]a) \Gamma(1 + i[K - k]a)} e^{-ikx}. \end{aligned} \quad (2.57)$$

Este resultado tiene la forma de una onda incidente y otra reflejada. Por lo tanto, el coeficiente de reflexión será

$$R_a = \left| \frac{\Gamma(2iKa) \Gamma(-i[K + k]a) \Gamma(1 - i[K + k]a)}{\Gamma(-2iKa) \Gamma(i[K - k]a) \Gamma(1 + i[K - k]a)} \right|^2 \quad (2.58)$$

$$= \frac{\sinh^2 \pi a(K - k)}{\sinh^2 \pi a(K + k)} \xrightarrow{a \rightarrow 0} \left( \frac{K - k}{K + k} \right)^2 \equiv R_0. \quad (2.59)$$

En el penúltimo paso se usaron las identidades (A.5) y (A.7), y en el último se desarrolló  $\sinh z = z + z^3/3! + \dots$  para  $|z| \ll 1$ . Es claro también de la (2.56) que

$$R_a \leq R_0, \quad (2.60)$$

dándose la igualdad únicamente cuando  $a = 0$ .

**Ejercicio 2.9.** (a) Justificar los dos pasos en (2.56) y la desigualdad (2.57). (b) Partiendo del problema  $V(x) = -V_0\theta(-x)$ , deducir *directamente* el último resultado de (2.56) y demostrar de aquí que  $R_0 \rightarrow 1 - 4\sqrt{E/V_0}$  cuando  $E \rightarrow 0$ , mientras que  $R_0 \rightarrow V_0^2/16E^2$  cuando  $E \rightarrow \infty$ . ■

## 2.5. Pozo doble y el reloj atómico

Como otro ejemplo de aplicación del efecto túnel, veamos el caso del pozo cuadrado doble de la figura 2.8, que sirve como modelo del potencial que siente, por ejemplo, el átomo N de nitrógeno en la molécula  $\text{NH}_3$ , de forma tetraédrica, que oscila entre los dos lados del plano formado por el triángulo de los hidrógenos. Esto se ilustra también en la figura 2.8: En las tres

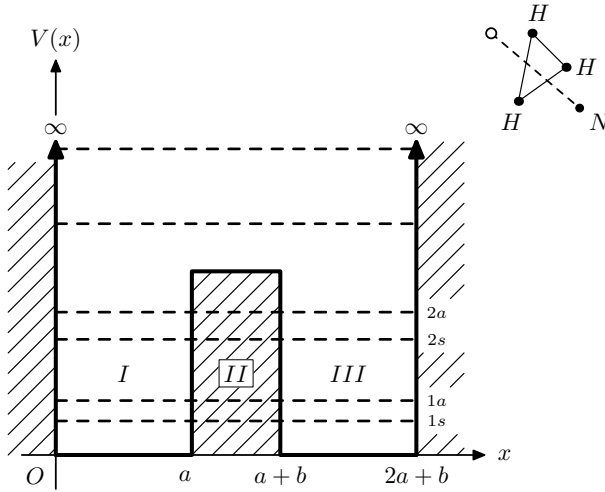


Figura 2.8

regiones, I, II y III tendremos para  $E < 0$ ,  $k = (2mE/\hbar^2)^{1/2}$  y  $K = [2m(V_0 - E)/\hbar^2]^{1/2}$ , las soluciones

$$\begin{aligned}\psi_I(x) &= A \sin kx \\ \psi_{II}(x) &= B_1 e^{Kx} + B_2 e^{-Kx} \\ \psi_{III}(x) &= C \sin k(2a + b - x).\end{aligned}\tag{2.61}$$

Exigiendo que  $\psi_I(a) = \psi_{II}(a)$ ,  $\psi'_I(a) = \psi'_{II}(a)$ ,  $\psi_{II}(a+b) = \psi_{III}(a+b)$  y  $\psi'_{II}(a+b) = \psi'_{III}(a+b)$  tenemos cuatro ecuaciones con cuatro incógnitas  $A$ ,  $B_1$ ,  $B_2$  y  $C$ . Eliminando las constantes  $B_1$  y  $B_2$  quedan dos ecuaciones con dos incógnitas  $A$  y  $C$ . Habrá una solución no trivial si el determinante  $2 \times 2$  de los coeficientes vale cero. Esto lleva a la siguiente ecuación trascendente para las energías permitidas:

$$\left(\frac{K}{k} \tan ka + 1\right) e^{Kb} = \pm \left(\frac{K}{k} \tan ka - 1\right).\tag{2.62}$$

Para el caso límite  $Kb \gg 1$  ( $E \ll V_0$  y/o barrera ancha) tenemos

$$\frac{K}{k} \tan ka = -\frac{1 \pm e^{-Kb}}{1 \mp e^{-Kb}} \xrightarrow{Kb \gg 1} -(1 \pm e^{-Kb})(1 \pm e^{-Kb}) \quad (2.63)$$

$$\tan ka \xrightarrow{Kb \gg 1} -\frac{k}{K} \mp \frac{2k}{K} e^{-Kb}. \quad (2.64)$$

La ecuación (2.61) tiene las soluciones de orden cero dadas por

$$\tan k_0 a \simeq 0, \quad k_0 a = n\pi, \quad n = 1, 2, 3, \dots, \quad (2.65)$$

$$E_n^{(0)} = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2ma^2}, \quad (2.66)$$

que corresponden a las energías (2.22) de un pozo simple con paredes infinitas. Para determinar los dos órdenes más bajos de corrección convirtamos (2.61) en

$$ka \simeq \arctan \left[ \frac{k}{K} (-1 \mp 2e^{-Kb}) \right] \quad (2.67)$$

y, tomando en cuenta que  $\arctan z = z - z^3/3 + \dots$  cuando  $|z| \ll 1$ , tenemos, con  $n = 1, 2, \dots$ ,

$$ka \simeq n\pi + \frac{k_0}{K_0} (-1 \mp 2e^{-K_0 b}) + \dots, \quad K_0 \equiv \sqrt{\frac{2m(V_0 - E_n^{(0)})}{\hbar^2}}. \quad (2.68)$$

Por lo tanto, como la energía es  $E = \hbar^2 k^2 / 2m$ , tendremos que, hasta segundo orden,

$$E_n^{(\mp)} \simeq E_n^{(1)} \mp \frac{4E_n^{(0)}}{K_0 a} e^{-K_0 b} + \dots \quad (2.69)$$

$$E_n^{(1)} \equiv E_n^{(0)} - \frac{2E_n^{(0)}}{K_0 a}. \quad (2.70)$$

Es decir, si  $b \rightarrow \infty$  las energías están dadas por (2.62), pero como hay dos pozos y la partícula puede estar en el pozo izquierdo o en el derecho y por tanto existe una *doble* degeneración. Esta

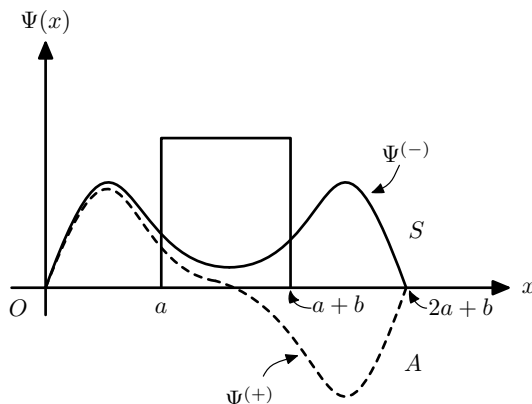


Figura 2.9

degeneración que sufre cada nivel doble a *primer* orden se *rompe* (se desdoblan los niveles), cuando  $b$  es grande pero no infinita, a *segundo* orden por el último término de (2.65), además de la depresión dada por (2.66). Los niveles se esquematizan en la figura 2.8, donde se ve que el desdoblamiento es muy pequeño para el estado base, crece a energías de excitación más altas llegándose, para energías  $E \gg V_0$ , al esquema de niveles de un solo pozo, pero de ancho  $2a+b$  en vez de  $a$ , como es de esperarse.

**Ejercicio 2.10.** Suponiendo que  $\int_0^a dx |\psi_I(x)|^2 \simeq 1/2$  deducir que, para  $n = 1$ , las funciones de onda de los dos niveles más bajos serán

$$\begin{aligned} \psi_I^{(\pm)}(x) &\simeq \frac{1}{\sqrt{a}} \sin k_0 x \\ \psi_{II}^{(\pm)}(x) &\simeq \frac{k_0}{K_0 \sqrt{a}} \left[ e^{-K_0(x-a)} \mp e^{-K_0(a+b-x)} \right] \\ \psi_{III}^{(\pm)} &\simeq \mp \frac{1}{\sqrt{a}} \sin k_0(2a+b-x) \end{aligned} \quad (2.71)$$

donde  $(\pm)$  significa el nivel superior e inferior, respectivamente. Véase la figura 2.9. Las funciones de onda (2.67) de los dos niveles más bajos se esbozan en la figura 2.9, en donde se aprecia que  $\psi^{(-)}(x)$  es simétrica con respecto al punto medio  $x = a + b/2$  en tanto que  $\psi^{(+)}(x)$  es antisimétrica. ■

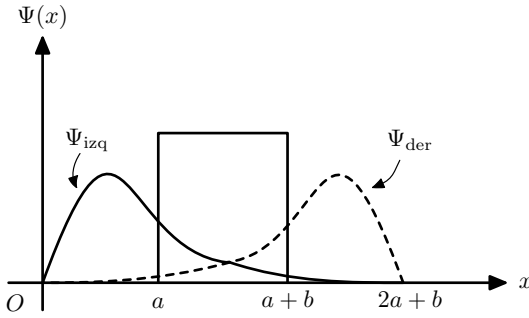


Figura 2.10

El principio del *reloj atómico* se basa en el hecho de que siendo mucho más pequeño el desdoblamiento de los primeros dos niveles esto da lugar a longitudes de onda de absorción grandes, que se colocan en la región de microondas. Por ejemplo, para  $\text{NH}_3$  se  $8.18 \times 10^{-5}$  eV, de donde se sigue que  $\nu = 1.97 \times 10^{10}$  Hz y  $\lambda \simeq 1.5$  cm. La oscilación del *reloj* surge de la siguiente manera. Se definen las dos combinaciones lineales

$$\begin{aligned}\psi_{\text{IZQ}}(x) &\equiv \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi^{(+)}(x) + \psi^{(-)}(x)], \\ \psi_{\text{DER}}(x) &\equiv \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi^{(+)}(x) - \psi^{(-)}(x)]\end{aligned}\quad (2.72)$$

que dan lugar a los dos *paquetes* izquierdo (IZQ) y derecho (DER) esbozados en la figura 2.10. Si al tiempo  $t = 0$  empezamos con el paquete a la izquierda, a saber

$$\Psi(x, 0) = \psi_{\text{IZQ}}(x) \quad (2.73)$$

a un tiempo  $t > 0$  tendremos, por (1.123), el paquete

$$\begin{aligned}\Psi(x, t) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \psi^{(+)}(x) e^{-iE_1^{(+)}t/\hbar} + \psi^{(-)}(x) e^{-iE_1^{(-)}t/\hbar} \right] \\ &\equiv \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-iE_1^{(-)}t/\hbar} \left[ \psi^{(-)}(x) + e^{-i\delta E t/\hbar} \psi^{(+)}(x) \right]\end{aligned}\quad (2.74)$$



donde  $\Delta E = E_1^{(+)} - E_1^{(-)}$ . El factor  $e^{-i\delta E t/\hbar} = e^{i\pi} = -1$  al cabo de un tiempo  $\tau = \pi\hbar/\Delta E$

$$\begin{aligned}\Psi(x, \tau) &= -\frac{1}{\sqrt{2}} e^{-iE_1^{(-)}\tau/\hbar} \left[ \psi^{(+)}(x) - \psi^{(-)}(x) \right] \\ &\equiv -e^{-iE_1^{(-)}\tau/\hbar} \Psi_{\text{DER}}(x)\end{aligned}\quad (2.75)$$

es decir, salvo una fase sin importancia, el paquete se encuentra concentrado en el pozo derecho. La frecuencia de la oscilación será entonces  $\nu = (1/2\tau)^{-1} = \Delta E/2\pi\hbar$ . Además de la molécula  $NH_3$ , se usan también  $PH_3$  y  $AsH_3$  para relojes atómicos. Como la anchura natural de los niveles más bajos de  $NH_3$ ,  $\Delta\nu \simeq 10^{-2}$  Hz, la precisión del reloj  $\Delta\nu/\nu \simeq 10^{-12}$ , lo que equivale a un error del orden de segundos por mil siglos.

## 2.6. Potencial periódico y bandas de energía

De la misma manera que el pozo doble conduce a niveles dobles, el caso de  $N$  pozos ( $N \gg 1$ ), igualmente espaciados o no, nos lleva a niveles desdoblados en  $N$  subniveles que forman *bandas* de energía separadas por brechas. Tal es el ejemplo más elemental de un electrón que se encuentra en el potencial periódico proporcionado por los iones en una red cristalina, que estudiaremos enseguida. El potencial de la figura 2.11, que podemos llamar de la *muralla almenada* con  $N$  almenas, es una generalización del pozo doble de la figura 2.8. Este es el llamado modelo de Kronig-Penney (1931). La ecuación de Schrödinger

$$\psi'' + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(x)] \psi(x) = 0, \quad V(x) = V(x + d) \quad (2.76)$$

admitirá soluciones del tipo

$$\begin{aligned}\psi(x + d) &= C\psi(x), \quad \text{o bien,} \\ \psi(x + nd) &= C^n\psi(x), \quad n = 1, 2, \dots, N\end{aligned}\quad (2.77)$$

donde  $C$  es una constante compleja y  $N$  el número de almenas. Exigiendo la relación  $|\psi(x + Nd)|^2 = |\psi(x)|^2$  se tiene que

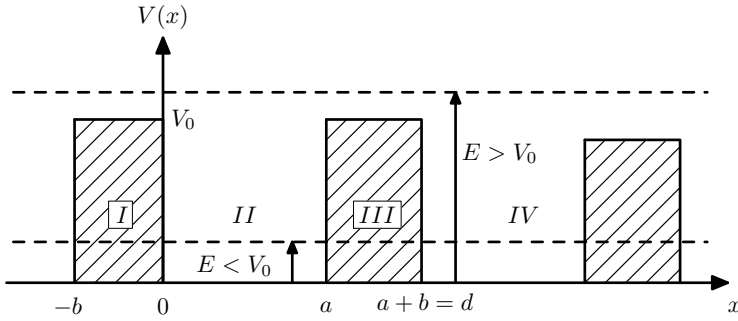


Figura 2.11

$$|C|^{2N} = 1, \text{ o sea}$$

$$|C| = 1 \quad \text{o bien} \quad C = e^{i\phi}$$

con  $\phi$  real. Esto implica que sólo interesan soluciones tales que sus  $|\psi(x)|^2$  sean *periódicas* con la periodicidad del potencial. Definiendo

$$k_0 \equiv \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad K \equiv \sqrt{\frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2}} \quad (2.78)$$

tendremos, de la figura 2.11,

$$\begin{aligned} \psi_I(x) &= Ae^{iKx} + Be^{-iKx}, \\ \psi_{II}(x) &= De^{ik_0x} + Fe^{-ik_0x}, \\ \psi_{III}(x) &= e^{i\phi} \left[ Ae^{iK(x-d)} + Be^{-iK(x-d)} \right], \\ \psi_{IV}(x) &= e^{i\phi} \left[ De^{ik_0(x-d)} + Fe^{-ik_0(x-d)} \right]. \end{aligned} \quad (2.79)$$

Nótese que si  $E < V_0$  la  $K$  por (2.74) será imaginaria pura y las  $\psi_I(x)$  y  $\psi_{III}(x)$  por (2.75) se volverán exponenciales crecientes y decrecientes, como debiera ser. Exigiendo que

$$\begin{aligned} \psi_I(0) &= \psi_{II}(0), & \psi'_I(0) &= \psi'_{II}(0) \\ \psi_{II}(a) &= \psi_{III}(a), & \psi'_{II}(a) &= \psi'_{III}(a) \end{aligned} \quad (2.80)$$

tendremos cuatro ecuaciones en las cuatro incógnitas  $A$ ,  $B$ ,  $D$  y  $F$  cuyo determinante, al igualarse a cero, deja las ecuaciones para las energías permitidas; a saber

$$\cos \phi = \begin{cases} \cos k_0 a \cosh Lb \\ \quad - \left( \frac{k_0^2 - L^2}{2k_0 L} \right) \sin k_0 a \sinh Lb, & 0 \leq E \leq V_0, \\ \cos k_0 a \cos Kb \\ \quad - \left( \frac{k_0^2 + K^2}{2k_0 K} \right) \sin k_0 a \sin Kb, & E > V_0. \end{cases} \quad (2.81)$$

En (2.77) se recordó que  $\sinh ix = i \sin x$  y hemos definido la cantidad real  $L \equiv -iK$ , pero en (2.78)  $K$  es real por (2.74). Queda claro que como  $\phi$  es real, entonces  $-1 \leq \cos \phi \leq 1$  y que, por lo tanto, sólo se verificarán ciertos valores de  $E$  que ocurrirán dentro de las *bandas de energía* bien definidas.

**Ejercicio 2.11.** Deducir (2.77) y (2.78) a partir de (2.76). ■

Simplifiquemos el problema haciendo que  $b \rightarrow 0$  y  $V_0 \rightarrow \infty$  de tal modo que  $V_0 b$  sea constante. Esto da lo que se conoce como el potencial *peine de Dirac*. Definiendo el parámetro adimensional

$$P \equiv \lim_{\substack{b \rightarrow 0 \\ V_0 \rightarrow \infty}} \frac{1}{2} L^2 ab, \quad bV_0 \text{ constante} \quad (2.82)$$

la (2.77), recordando que  $Lb \rightarrow 0$ , nos lleva a la condición

$$-1 \leq P \frac{\sin k_0 d}{k_0 d} + \cos k_0 d \leq 1, \quad \text{para } 0 \leq E \leq V_0. \quad (2.83)$$

Esto se ilustra en la figura 2.12. De allí se ve que nuestra partícula solamente podrá tener energías que caigan dentro de las *bandas* indicadas. Consideremos los siguiente dos límites:

1. *Almenas delta de altura cero.* Si  $P \rightarrow 0$  la condición (2.80) se vuelve  $-1 \leq \cos k_0 d \leq 1$ , que se cumple para toda  $k_0$  y, por lo tanto, *toda*  $E = \hbar^2 k_0^2 / 2m$  estará permitida.

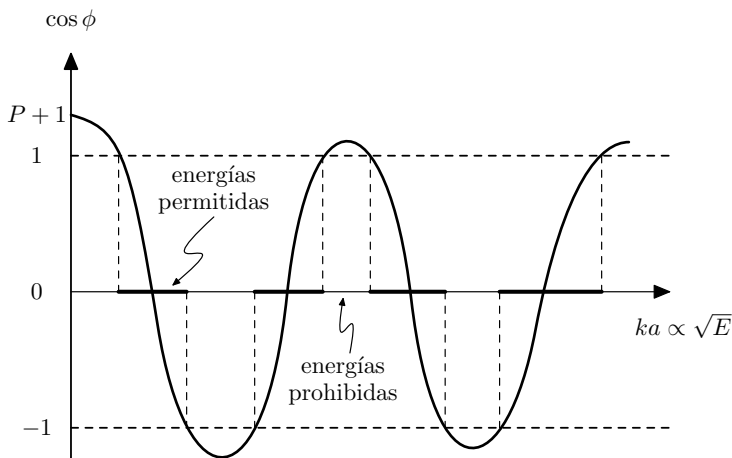


Figura 2.12

2. *Deltas impenetrables.* Si  $P \rightarrow \infty$  las bandas se angostan a puntos que, como sin  $k_0 d = 0$ , están ubicados en los lugares  $k_0 d = n\pi$  ( $n = 1, 2, \dots$ ) dando las energías *discretas* de una partícula encerrada en una caja de ancho  $d$ . Cada nivel está  $N$  veces degenerado simplemente porque la partícula puede encontrarse en cualquiera de las  $N$  cajas.

De hecho, a cada banda corresponden  $N$  estados, tendiendo (si  $N \gg 1$ ) a un continuo de energías discretas, como veremos a continuación. Definimos el operador  $T$  de traslaciones discretas por una cierta distancia  $d$ , a saber

$$T\psi(x) \equiv \psi(x + d) = t\psi(x) \quad (2.84)$$

donde  $t$  es el valor propio de dicho operador. Esto ocurre pues es fácil comprobar que  $T$  conmuta con  $H$  y por tanto tendrá funciones propias comunes. Sin embargo, como  $T$  no es hermitiano su valor propio  $t$  no es necesariamente real. Sin pérdida de generalidad, escribimos entonces

$$t \equiv e^{ikd} \quad \text{y} \quad \psi(x) \equiv e^{ikx}v(x) \quad (2.85)$$

y averiguaremos qué son el parámetro real  $k$  y la función  $v(x)$ . De (2.81) y (2.82) tenemos que

$$e^{ikd}e^{ikx}v(x) = \psi(x+d) = e^{ikx}e^{ikd}v(x+d) \quad (2.86)$$

de modo que  $v(x) = v(x+d)$ . Es decir, la función  $v(x)$  tiene periodo  $d$  (teorema de Floquet). Pero además, cerrando en sí la cadena de potenciales y exigiendo que  $\psi(x)$  sea *monovaluada* tendremos

$$\psi(x) = \psi(x+Nd) = e^{ikNd}\psi(x)$$

de donde

$$e^{ikNd} = 1 \quad (2.87)$$

es decir,

$$k = \frac{2\pi l}{Nd} \quad l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \quad (N \text{ valores}).$$

En otras palabras, si definimos los  $N$  números de onda  $k = 2\pi l/Nd$ , podemos caracterizar con ellos los  $N$  estados de cada banda como

$$\psi_k(x) = e^{ikx}v_k(x) \quad (2.88)$$

donde  $k$  toma los  $N$  valores  $0, \pm 2\pi/Nd, \pm 4\pi/Nd, \dots$ . Las funciones (2.85) se llaman *funciones de onda de Bloch*. Pero además, de la figura 2.12 observamos que para un valor dado de  $\phi$  o de  $k$  tal que  $-1 \leq \cos kd \leq 1$  existen un número infinito de bandas de energía que podemos etiquetar con el índice  $n = 1, 2, \dots$  que se refiere al *número de banda*. Así, en vez de (2.85) tendremos  $\psi_{nk}(x) = e^{ikx}v_{nk}(x)$  como las funciones propias y  $E_{nk}$  como las energías propias de (2.72).

## 2.7. El oscilador armónico

Cualquier fondo de potencial liso puede ser desarrollado alrededor de su mínimo (por comodidad colocado en  $x = 0$ , donde  $V'(0) = 0$ ) en serie de Taylor

$$V(x) = V(0) + \frac{1}{2}x^2V''(0) + \dots \quad (2.89)$$

Podemos también colocar la altura del potencial de modo que  $V(0) = 0$ . Llamando a la constante  $V''(0) \equiv m\omega^2$ , hemos definido el problema de una partícula de masa  $m$  que se encuentra sujeta a una fuerza de Hooke  $-m\omega^2 x$ , es decir, en un potencial de oscilador armónico. La ecuación de Schrödinger a resolver es

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 \right] \psi(x) = E\psi(x). \quad (2.90)$$

Podemos hacer que la energía  $E$  y la distancia  $x$  no tengan dimensiones, dividiendo la primera entre  $\hbar\omega/2$  y la segunda entre una longitud  $x_0$  que determinaremos. Llamando  $\xi \equiv x/x_0$ , y  $\epsilon \equiv 2E/\hbar\omega$ , encontramos que debemos tener  $x_0 = (\hbar/m\omega)^{1/2}$ . La ecuación (2.86) se reduce entonces a

$$\psi''(\xi) + (\epsilon - \xi^2)\psi(\xi) = 0 \quad (2.91)$$

y, como para  $\xi \gg 1$  esta ecuación tiene por solución finita  $e^{-\xi^2/2}$ , podemos separarla explícitamente y definir una función  $u(\xi)$  dada por

$$\psi(\xi) \equiv e^{-\xi^2/2} u(\xi). \quad (2.92)$$

Al sustituir (2.88) en (2.87) se encuentra que  $u(\xi)$  debe satisfacer

$$u''(\xi) - 2\xi u'(\xi) + (\epsilon - 1)u(\xi) = 0. \quad (2.93)$$

Esta es conocida como la ecuación diferencial de *Hermite*. Intentemos encontrar una solución regular de (2.89) por el *método de Frobenius*. Esto consiste en suponer que existe un desarrollo en serie de potencias convergente

$$u(\xi) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k \xi^k. \quad (2.94)$$

Sustituyendo en (2.89) tendremos

$$\sum_{k=0}^{\infty} k(k-1)c_k \xi^{k-2} - 2 \sum_{k=0}^{\infty} k c_k \xi^k + (\epsilon - 1) \sum_{k=0}^{\infty} c_k \xi^k = 0. \quad (2.95)$$

Esta, tras un cambio de variable en la primera suma dada por  $k = l + 2$  y llamando nuevamente  $k$  al índice mudo resultante  $l$ , equivale a

$$\sum_{k=0}^{\infty} [(k+1)(k+2)c_{k+2} - 2kc_k + (\epsilon - 1)c_k] \xi^k = 0. \quad (2.96)$$

Por lo tanto se tiene la *relación de recurrencia*

$$c_{k+2} = \frac{2k+1-\epsilon}{(k+1)(k+2)} c_k \quad (2.97)$$

que determina a partir de  $c_0$  los coeficientes  $c_2, c_4$ , etc. y a partir de  $c_1$  los coeficientes  $c_3, c_5$ , etc. Nótese que tendremos o un caso o el otro, pero nunca ambos pues, como  $V(x) = V(-x)$  entonces  $H(x) = H(-x)$  y las soluciones tendrán *paridad definida*. De (2.93) vemos que si  $k$  crece sin límite y  $k \gg 1$ , entonces  $c_{k+2}/c_k \rightarrow 2/k$ . Esto indica un comportamiento de la  $u(\xi)$  del tipo  $e^{\xi^2}$  (para  $\xi \gg 1$ ), pues

$$e^{\xi^2} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\xi^{2l}}{l!} = \sum_{k=0,2,4,\dots} \frac{\xi^k}{(k/2)!} \quad (2.98)$$

lleva a la razón

$$\frac{c_{k+2}}{c_k} = \frac{(k/2)!}{[(k+2)/2]!} \simeq \frac{2}{k}.$$

Sin embargo, esto haría que  $\psi(\xi) \rightarrow e^{\xi^2/2}$  cuando  $\xi \gg 1$ , lo cual impediría *localizar* a la función de onda, es decir, la función no sería cuadráticamente integrable. En consecuencia, existe un valor de  $k$  máximo, digamos  $k = n$  en (2.93), que hace que (2.90) se reduzca a un *polinomio* en vez de una serie infinita, de modo que  $c_{n+2} = c_{n+4} = \dots = 0$ . Entonces,

$$\epsilon = 2n + 1 \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (2.99)$$

que a su vez implica que las energías permitidas son únicamente los valores

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (2.100)$$

Estas energías, salvo el término  $\hbar\omega/2$ , coinciden con las energías posibles postuladas por Planck en 1900 para explicar la radiación de cuerpo negro como proveniente de los átomos oscilantes en las paredes de una caja negra incandescente.

**Ejercicio 2.12.** 2.12 a) Encontrar, por el método de Frobenius, que el espectro del átomo de hidrógeno en una dimensión

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{e^2}{|x|} - E \right) \psi(x) = 0$$

está dado por la fórmula de Bohr

$$E = -\frac{me^4}{2\hbar^2 n^2}, \quad n = 1, 2, \dots$$

b) Esbozar el potencial y los primeros cuatro niveles ligados. ■

Para construir las funciones propias, en vez de fijar el valor de  $c_0$  (o bien  $c_1$ ) y luego usar (2.93) para determinar los coeficientes restantes, fijemos al inicio el *último* coeficiente en (2.90) con el valor

$$c_n = 2^n. \quad (2.101)$$

Esto da

$$u(\xi) = (2\xi)^n - \frac{n(n-1)}{1!} (2\xi)^{n-2} + \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{2!} (2\xi)^{n-4} - \dots \quad (2.102)$$

$$\equiv H_n(\xi) = (-1)^n H_n(-\xi), \quad (2.103)$$

donde  $H_n(\xi)$  son los *polinomios de Hermite*. Estos también pueden generarse mediante la llamada fórmula de Rodrigues

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2}. \quad (2.104)$$

**Ejercicio 2.13.** Demuéstrese la equivalencia de (2.100), (2.98) y (2.93). ■



Una tercera definición de los polinomios de Hermite (2.99) se obtiene de la forma siguiente. A partir del desarrollo de Taylor

$$\begin{aligned} e^{-(\xi-s)^2} &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{s^n}{n!} \left[ \frac{\partial^n}{\partial s^n} e^{-(\xi-s)^2} \right]_{s=0} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n s^n}{n!} \frac{\partial^n}{\partial \xi^n} e^{-\xi^2} = e^{-\xi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{H_n(\xi)}{n!} s^n \end{aligned} \quad (2.105)$$

donde en el último paso se usó (2.100), la llamada *función generatriz* de los polinomios de Hermite es

$$e^{2s\xi-s^2} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{H_n(\xi)}{n!} s^n. \quad (2.106)$$

Las funciones propias normalizadas  $\psi_n(x)$  correspondientes a los valores propios (2.96) serán, por tanto,

$$\begin{aligned} \psi_n(x) &= C_n H_n(x/x_0) e^{-(x/x_0)^2/2} \quad n = 0, 1, 2, \dots, \\ x_0 &\equiv \sqrt{\hbar/m\omega}. \end{aligned} \quad (2.107)$$

La constante  $C_n$  se determina pidiendo la normalización de los estados

$$\begin{aligned} 1 &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi_n^*(x) \psi_n(x) = x_0 |C_n|^2 \int_{-\infty}^{\infty} d\xi e^{-\xi^2} H_n^2(\xi) \\ &= (-1)^n x_0 |C_n|^2 \int_{-\infty}^{\infty} d\xi H_n(\xi) \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2} \end{aligned} \quad (2.108)$$

donde se empleó (2.100). Integrando por partes  $n$  veces y notando que los valores a la frontera son cero, tenemos que

$$1 = x_0 |C_n|^2 \int_{-\infty}^{\infty} d\xi e^{-\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} H_n(\xi). \quad (2.109)$$

Como la derivada  $n$ -ésima es simplemente  $2^n n!$  y la integral que resta vale  $\sqrt{\pi}$ , se tiene

$$C_n = \frac{1}{\sqrt{2^n n!} \sqrt{\pi} x_0}. \quad (2.110)$$

**Ejercicio 2.14.** *a)* Usando la misma técnica que se usó para deducir (2.106), demostrar que las funciones propias (2.103) son ortonormales, es decir, son tales que

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \psi_n^*(x) \psi_m(x) = \delta_{n,m}. \quad (2.111)$$

[*Sugerencia:* Use (2.100), primero para  $H_m$  y luego para  $H_n$ , argumentando de este modo que  $d^l H_k(\xi)/d\xi^l = 0$  si  $l > k$ .] *b)* Dibujar los niveles de energía (2.96) así como las funciones de onda de los cinco estados más bajos. ■

**Ejercicio 2.15.** *a)* Aprovechando lo deducido para el potencial  $m\omega^2 x^2/2$  ( $-\infty < x < \infty$ ), encontrar el espectro de una partícula en el potencial

$$V(x) = \begin{cases} \infty, & x < 0, \\ \frac{1}{2}m\omega^2 x^2, & x > 0. \end{cases}$$

*b)* Dibujar las funciones de onda de los primeros cuatro niveles. ■

## 2.8. Degeneración de niveles

Salvo casos muy especiales, como el de pozos de potencial múltiples desconectados de los que hemos visto dos ejemplos, en una dimensión los estados propios ligados de la ecuación de Schrödinger *no están degenerados*. Supongamos que existen dos estados propios  $\psi_1$  y  $\psi_2$  correspondientes a la misma energía  $E$ . Estos satisfacen

$$\psi_1''(x) + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(x)] \psi_1(x) = 0 \quad (2.112)$$

$$\psi_2''(x) + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(x)] \psi_2(x) = 0. \quad (2.113)$$

Multiplicando la primera ecuación por  $\psi_2(x)$  y la segunda por  $\psi_1(x)$ , restando la segunda de la primera tenemos de inmediato que

$$0 = \psi_1'' \psi_2 - \psi_2'' \psi_1 = (\psi_1' \psi_2)' - (\psi_2' \psi_1)'. \quad (2.114)$$

Al integrar queda

$$(\psi_1' \psi_2) - (\psi_2' \psi_1) = \text{constante} \quad (2.115)$$

donde la constante de integración debe ser *cero* pues el miembro izquierdo, independiente de  $x$ , evaluado en  $x = \infty$ , da cero para un estado ligado. Dividiendo ahora (2.111) entre  $\psi_1\psi_2$  se tiene la forma integrable

$$\frac{\psi'_1}{\psi_1} = \frac{\psi'_2}{\psi_2} \quad \ln \psi_1 = \ln \psi_2 + \ln C \quad \psi_1 = C\psi_2. \quad (2.116)$$

De esto concluimos que  $\psi_1$  no es linealmente independiente de  $\psi_2$  y por lo tanto no hay degeneración. Nótese, sin embargo, que la conclusión es válida únicamente si el producto  $\psi_1\psi_2$  *no se anula*, como ocurrió, por ejemplo en el caso especial  $P^2 = \infty$  de (2.80). Como aplicación de este resultado consideremos la demostración de que los estados propios de un Hamiltoniano par, es decir con  $V(x) = V(-x)$ , son *pares e impares*, resultado que hemos utilizado en otras ocasiones. Piénsese en la ecuación de Schrödinger en  $\psi(x)$ ,  $V(x)$  y en  $\psi(-x)$ ,  $V(-x) = V(x)$ . Es evidente que

$$\psi(x) = \lambda\psi(-x) = \lambda^2\psi(x) \quad (2.117)$$

donde la segunda igualdad resulta de cambiar en la primera  $x$  por  $-x$  y sustituir en la primera ecuación. Por lo tanto,  $\lambda^2 = 1$ , o bien,  $\lambda = \pm 1$ , es decir

$$\psi(x) = \pm\psi(-x). \quad (2.118)$$

La degeneración de estados aparecerá a partir de *dos* dimensiones. Considérese el oscilador armónico bidimensional

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) + V(x) + V(y) = H_x + H_y$$

$$V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \quad V(y) = \frac{1}{2}m\omega^2 y^2. \quad (2.119)$$

La solución  $\psi(x, y)$  se obtiene proponiendo la separación de variables en coordenadas cartesianas,  $\psi(x, y) = \psi_1(x)\psi_2(y)$ , de tal modo que

$$E\psi_1(x)\psi_2(y) = (H_x + H_y) \psi_1(x)\psi_2(y) = (E_1 + E_2) \psi_1(x)\psi_2(y)$$

$$E_i = \left(n_i + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad i = 1, 2, \quad n_i = 0, 1, 2, \dots \quad (2.120)$$

La energía total será entonces

$$E_{n_1 n_2} = (n_1 + n_2 + 1)\hbar\omega \quad n_1, n_2 = 0, 1, 2, \dots \quad (2.121)$$

y *diferentes* conjuntos de la pareja  $(n_1, n_2)$  dan lugar a la *misma* energía. La degeneración  $g$  de los primeros cinco niveles del sistema se indica en la tabla 2.1. Por un razonamiento análogo,

$E_{n_1 n_2}/\hbar\omega - 1$	$(n_1, n_2)$	$g$
0	(0, 0)	1
1	(0, 1) (1, 0)	2
2	(0, 2) (2, 0) (1, 1)	3
3	(0, 3) (3, 0) (1, 2) (2, 1)	4
4	(0, 4) (4, 0) (2, 2) (1, 3) (3, 1)	5

Cuadro 2.1

en *tres* dimensiones las energías propias serán

$$E_{n_1 n_2 n_3} = \left(n_1 + n_2 + n_3 + \frac{3}{2}\right)\hbar\omega \quad n_1, n_2, n_3 = 0, 1, 2, \dots \quad (2.122)$$

Es fácil ver que para  $n = n_1 + n_2 + n_3 = 0$  la degeneración será  $g = 1$ ; para  $n = 1$ ,  $g = 3$ ; para  $n = 2$ ,  $g = 6$ ; etc. En general, como el estado de energía  $(n+1/2)\hbar\omega$  se caracteriza por el triplete de enteros no negativos  $(n_1, n_2, n - n_1 - n_2)$ , donde  $n_2 = 0, 1, 2, \dots, n - n_1$ , hay  $n - n_1 + 1$  modos de obtener la suma  $n = n_1 + n_2 + n_3$ . Por lo tanto,

$$\begin{aligned} g(n) &= \sum_{n_1=0}^n (n - n_1 + 1) = n \sum_{n=0}^n 1 - \sum_{n_1=0}^n n_1 + \sum_{n_1=0}^n 1 \\ &= n(n+1) - \frac{1}{2}n(n+1) + (n+1) = \frac{1}{2}(n+1)(n+2). \end{aligned} \quad (2.123)$$

**Ejercicio 2.16.** Esbozar los primeros seis niveles de energía de una partícula en una caja cúbica de paredes impenetrables, indicando el grado de degeneración de cada nivel. ■



## EL OSCILADOR ARMÓNICO Y SUS APLICACIONES

### 3.1. Completez del conjunto de funciones del oscilador

Como paso previo al estudio de varias de las aplicaciones físicas del oscilador armónico, demostraremos que sus funciones propias (2.103) forman un conjunto *completo*, es decir, que satisfacen la relación de cerradura (1.73). Recordando que  $x_0 \equiv \sqrt{\hbar/m\omega}$ ,  $\xi \equiv x/x_0$  y usando la fórmula de Rodrigues (2.100), las funciones propias ortonormales son

$$\psi_n(x) = (-1)^n \frac{e^{\xi^2/2}}{\sqrt{2^n n!} \sqrt{\pi} x_0} \frac{\partial^n}{\partial \xi^n} e^{-\xi^2} \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (3.1)$$

Empleando la identidad (1.114) para expresar la última función gaussiana como una integral, tenemos que

$$\frac{\partial^n}{\partial \xi^n} e^{-\xi^2} = \frac{\partial^n}{\partial \xi^n} \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-t^2/4 - i\xi t} \quad (3.2)$$

$$= \frac{(-i)^n}{2\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dt t^n e^{-t^2/4 - i\xi t}. \quad (3.3)$$

Entonces, utilizando (3.1) y (3.2), se puede escribir

$$\sum_{n=0}^{\infty} \psi_n^*(x) \psi_n(x') \quad (3.4)$$

$$= \frac{e^{-(\xi^2 + \xi'^2)/2}}{4\pi^{3/2}x_0} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2^n n!} \int_{-\infty}^{\infty} ds \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-(s^2+t^2)/4 - i\xi t + i\xi' s} (st)^n \quad (3.5)$$

$$= \frac{e^{-(\xi^2 + \xi'^2)/2}}{\pi^{3/2}x_0} \int_{-\infty}^{\infty} du \int_{-\infty}^{\infty} dv e^{-(u^2+v^2)} e^{-i(2v\xi - 2u\xi')} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(2uv)^n}{n!} \quad (3.6)$$

donde en el último paso se hicieron los cambios de variable  $s \equiv 2u$ ,  $t \equiv 2v$  y se intercambi6 el orden de las integrales y suma. La última suma en (3.3) no es más que  $e^{2uv}$ , de modo que las integrales se reducen a

$$\int_{-\infty}^{\infty} du \int_{-\infty}^{\infty} dv e^{-(u-v)^2} e^{i(2u\xi' - 2v\xi)} \quad (3.7)$$

$$= 2 \int_{-\infty}^{\infty} ds \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-(2t)^2} e^{2i[(\xi + \xi')t - (\xi - \xi')s]} \quad (3.8)$$

luego de hacer los cambios  $u \equiv s + t$ ,  $v \equiv s - t$  y  $du dv = 2ds dt$ . Finalmente, llamando  $2s \equiv z$  y  $2t \equiv y$  en las últimas integrales, (3.3) se transforma en

$$\sum_{n=0}^{\infty} \psi_n^*(x) \psi_n(x') = \delta(x - x') \quad (3.9)$$

con lo cual queda demostrada la completez.

**Ejercicio 3.1.** Justificar (3.5) a partir de (3.4) y (3.3). [*Sugerencia:* la integral sobre  $z$  da  $2\pi\delta(\xi - \xi')$ .] ■

### 3.2. Segunda cuantización

Aparte de las representaciones espacial y momental de la función de onda, existe una tercera llamada *energética* o de *se-*

*gunda cuantización*, que ilustraremos ahora para una partícula en el potencial de oscilador armónico. Recordando la relación de conmutación  $[p, x] = \hbar/i$ , notemos que

$$\begin{aligned} H &= \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 \\ &= \frac{1}{2m} [(ip + m\omega x)(-ip + m\omega x) - m\hbar\omega] \end{aligned} \quad (3.10)$$

$$= \frac{1}{2m} [(-ip + m\omega x)(ip + m\omega x) + m\hbar\omega] \quad (3.11)$$

donde las *dos* formas de factorizar el Hamiltoniano son igualmente válidas. Escribiendo la ecuación de Schrödinger en la forma

$$H |E\rangle = E |E\rangle \quad (3.12)$$

y notando que, usando (3.6) y (3.7),

$$H(\pm ip + m\omega x) |E\rangle \quad (3.13)$$

$$= \frac{1}{2m} [(\pm ip + m\omega x)(\mp ip + m\omega x) \mp m\hbar\omega](\pm ip + m\omega x) |E\rangle \quad (3.14)$$

$$= \frac{1}{2m} (\pm ip + m\omega x) [(\mp ip + m\omega x)(\pm ip + m\omega x) \mp m\hbar\omega] |E\rangle \quad (3.15)$$

$$= (\pm ip + m\omega x)(H \mp \hbar\omega) |E\rangle = (E \mp \hbar\omega)(\pm ip + m\omega x) |E\rangle, \quad (3.16)$$

obtenemos como resultado que el estado  $(\pm ip + m\omega x) |E\rangle$  es estado propio de  $H$  con valor propio  $(E \mp \hbar\omega)$ . Es decir, hemos *reducido* o *aumentado* la energía  $E$  en un *cuanto* de energía  $\hbar\omega$  al aplicar esos dos operadores. Por esto, definimos los operadores de *descenso* y de *ascenso* como

$$a \equiv \frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}} (ip + m\omega x) \quad (3.17)$$

$$a^\dagger \equiv \frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}} (-ip + m\omega x) \quad (3.18)$$



respectivamente (también llamados de *aniquilación* y *creación*). Es directo ver ahora que el Hamiltoniano puede expresarse en la forma sucinta

$$H = \left( a^\dagger a + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega = \left( aa^\dagger - \frac{1}{2} \right) \hbar\omega \quad (3.19)$$

si tomamos en cuenta las definiciones (3.10) y (3.11) en (3.6) y (3.7). Además, por la relación de conmutación  $[p, x] = \hbar/i$  podemos establecer que los nuevos operadores  $a$  y  $a^\dagger$  satisfacen

$$[a, a^\dagger] = 1. \quad (3.20)$$

**Ejercicio 3.2.** Usando  $[p, x] = \hbar/i$  demostrar (3.13). ■

Dado el carácter del operador  $a$  de descenso y la existencia de un estado *base* (de energía mínima) del sistema, que llamaremos  $|E_0\rangle$ , se tiene que

$$a |E_0\rangle = 0. \quad (3.21)$$

Por lo tanto, como

$$H |E_0\rangle = \left( a^\dagger a + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega |E_0\rangle = \frac{1}{2} \hbar\omega |E_0\rangle \quad (3.22)$$

debe ser igual a  $E_0 |E_0\rangle$ , deducimos que

$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar\omega. \quad (3.23)$$

En forma análoga, usando la propiedad (3.9) y la primera igualdad en (3.12), se concluye que el estado con  $n$  cuantos  $|E_n\rangle$  satisface

$$H |E_n\rangle = \left( a^\dagger a + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega |E_n\rangle = E_n |E_n\rangle = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega |E_n\rangle \quad (3.24)$$

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

Simplificando la notación de manera que  $|E_n\rangle \equiv |n\rangle$  ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ), vemos que

$$N \equiv a^\dagger a, \quad \text{con} \quad N |n\rangle = n |n\rangle \quad (3.25)$$

es un operador de *número* cuyo valor propio es el número de cuantos de energía en el estado propio  $|n\rangle$ . Supongamos que estos estados  $|n\rangle$  están ortonormalizados, es decir

$$\langle n | m \rangle = \delta_{nm}. \quad (3.26)$$

Nuevamente, de la propiedad (3.9) tenemos que

$$a^\dagger | n \rangle = C_n | n + 1 \rangle \quad (3.27)$$

$$\langle n | a = C_n^* \langle n + 1 | \quad (3.28)$$

donde  $C_n$  es una función constante que depende de  $n$ , en general compleja, y la última ecuación es la transpuesta conjugada de la primera. El producto escalar de (3.21) con (3.20) será

$$\langle n | a a^\dagger | n \rangle = \hbar C_n^2 \langle n + 1 | n + 1 \rangle = \hbar C_n^2 \quad (3.29)$$

$$\text{pero también} \quad \langle n | a^\dagger a + 1 | n \rangle = n + 1, \quad (3.30)$$

donde en la primera igualdad usamos (3.13) y en la última (3.18). Se sigue por lo tanto que

$$C_n = \sqrt{n + 1} \quad (3.31)$$

y con

$$a^\dagger | n \rangle = \sqrt{n + 1} | n + 1 \rangle \quad (3.32)$$

$$a | n \rangle = \sqrt{n} | n - 1 \rangle. \quad (3.33)$$

La ecuación (3.25) se demuestra en forma análoga a la ecuación (3.24). En general, es fácil comprobar a partir de (3.24) que

$$| n \rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (a^\dagger)^n | 0 \rangle. \quad (3.34)$$

**Ejercicio 3.3.** (a) Expresar (3.14) como una ecuación diferencial en la representación espacial, usando (3.10); resolverla para encontrar  $\langle x | E_0 \rangle$ . (b) Establecer las ecuaciones (3.25) siguiendo los mismos métodos que se usaron para llegar a (3.24) y (3.26). ■

Sumando ahora (3.10) y (3.11) podemos escribir la coordenada  $x$  como

$$x = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (a^\dagger + a) \quad (3.35)$$

y, usando (3.24) y (3.25), expresar su elemento de matriz en la forma cerrada

$$\langle m | x | n \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} [\delta_{m,n+1} \sqrt{n+1} + \delta_{m,n-1} \sqrt{n}] . \quad (3.36)$$

Como aplicación de la ecuación (3.28), determinemos el valor esperado de la energía potencial  $V(x) = m\omega^2 x^2/2$  en el estado  $n$ . Dado que  $\sum_{m=0}^{\infty} |m\rangle \langle m| = 1$  expresa la completez de la base de funciones, tenemos que

$$\langle n | x^2 | n \rangle = \sum_{m=0}^{\infty} \langle n | x | m \rangle \langle m | x | n \rangle \quad (3.37)$$

$$= \langle n | x | n-1 \rangle \langle n-1 | x | n \rangle \quad (3.38)$$

$$+ \langle n | x | n+1 \rangle \langle n+1 | x | n \rangle \quad (3.39)$$

$$= \frac{\hbar}{2m\omega} [n + (n+1)] = \frac{\hbar}{2m\omega} (2n+1) . \quad (3.40)$$

Esto permite escribir

$$\langle n | V | n \rangle = \langle n | \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 | n \rangle = \frac{1}{2} (n + \frac{1}{2}) \hbar\omega \equiv \frac{1}{2} E_n \quad (3.41)$$

que concuerda con el resultado (1.144) del teorema virial.

### 3.2.1. Cadena lineal de masas: fonones

Se dice que uno de los propósitos de la carrera científica de Landau fue encontrar la transformación de coordenadas apropiada a sistemas de muchos cuerpos en interacción fuerte, que los redujera a sistemas *no* interactuantes. Esto se logra en determinados ejemplos, que por desgracia son muy pocos, dando lugar al concepto de las *cuasipartículas* (que no interactúan o, si lo hacen, interactúan muy débilmente). En esta y la próxima

sección veremos dos casos: la cadena lineal cuántica de masas que interactúan entre primeros vecinos con fuerzas de Hooke (es decir, potenciales de oscilador armónico), y el campo electromagnético tratado cuánticamente. En el primer caso aparecen las cuasipartículas llamadas *fonones* y en el segundo surgen los *fonones*. En ambos casos se trata de un gas *ideal*, es decir, sin interacciones. Consideremos el sistema lineal de  $N$  masas, cuyos puntos de equilibrio son los lugares  $l = 0, a, 2a, \dots, Na \equiv L$  que están conectadas entre sí con *resortes*. El Hamiltoniano será

$$H = \frac{1}{2m} \sum_{l=0,(a)}^{Na} p_l^2 + \frac{g}{2} \sum_{l=0,(a)}^{Na} (u_l - u_{l+a})^2 \quad (3.42)$$

siendo  $u_l$  el desplazamiento de la posición de equilibrio de la partícula  $l$ . Imponemos la regla de cuantización

$$[p_l, u_{l'}] = \frac{\hbar}{i} \delta_{ll'} \quad (3.43)$$

entre los operadores hermitianos  $p_l = p_l^\dagger$  y  $u_l = u_l^\dagger$ . Además suponemos que la condición a la frontera está dada por

$$u_l = u_{l+Na}. \quad (3.44)$$

Esto cierra la cadena en sí misma. Definamos las descomposiciones de Fourier

$$U_k \equiv \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l e^{ikl} u_l \quad (3.45)$$

$$P_k \equiv \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l e^{-ikl} p_l. \quad (3.46)$$

La condición (3.33) permite escribir (3.34) como

$$U_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l e^{ikl} u_l = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{l'} e^{ikl'} e^{-ikNa} u_{l'} \quad (3.47)$$

que implica

$$e^{-ikNa} = 1, \quad \text{es decir} \quad kNa = 2\pi n \\ n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, N \text{ valores.} \quad (3.48)$$

Las transformadas inversas a (3.34) y (3.35) deben ser entonces

$$\sum_k e^{-ikl'} U_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l \left\{ \sum_k e^{ik(l-l')} \right\} u_l \equiv \frac{1}{\sqrt{N}} u_{l'}, \quad (3.49)$$

$$\sum_k e^{ikl'} P_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l \left\{ \sum_k e^{-ik(l-l')} \right\} p_l \equiv \frac{1}{\sqrt{N}} p_{l'}. \quad (3.50)$$

Aquí los paréntesis valen  $N\delta_{ll'}$  en el límite  $N \rightarrow \infty$  ya que, por (3.37),

$$\sum_k e^{ik(l-l')} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} \frac{Na}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dk e^{ik(l-l')} \\ = N \frac{\sin[\pi(l-l')/a]}{\pi(l-l')/a} = N\delta_{ll'}. \quad (3.51)$$

Haciendo que el índice  $l = 0, a, 2a, \dots, Na$  tome el lugar del índice  $k$  en la ecuación (3.39), tenemos además que  $\sum_l e^{i(k-k')l} = N\delta_{kk'}$ . Podemos entonces deducir, de (3.32), (3.34) y (3.35), que

$$[P_k, U_{k'}] = \frac{\hbar}{i} \delta_{kk'}, \quad [U_k, U_{k'}^\dagger] = 0 = [P_k, P_{k'}^\dagger] \quad (3.52)$$

donde las últimas dos igualdades se cumplen debido a que los operadores originales  $p_l^\dagger = p_l$  y  $u_l^\dagger = u_l$  (hermiteanos) satisfacen entonces  $[u_l, u_{l'}^\dagger] = 0 = [p_l, p_{l'}^\dagger]$ . Usando estas dos relaciones de hermiticidad con (3.34) y (3.35) se deduce que  $P_k, U_k$  no son hermiteanos puesto que

$$P_k^\dagger = P_{-k}, \quad U_k^\dagger = U_{-k}. \quad (3.53)$$

Las transformaciones  $\{p_l, u_l\} \rightarrow \{P_k, U_k\}$ , que preservan las relaciones de conmutación, se llaman *transformaciones canónicas*.

Reescribiendo nuestro Hamiltoniano (3.31) en la forma equivalente,

$$H = \frac{1}{2m} \sum_l p_l^\dagger p_l + \frac{g}{2} \sum_l (u_l^\dagger - u_{l+a}^\dagger)(u_l - u_{l+a}) \quad (3.54)$$

sustituyendo (3.38), y sumando sobre  $l$ , llegamos a la expresión

$$H = \frac{1}{2} \sum_k \left\{ \frac{1}{m} P_k^\dagger P_k + G(k) U_k^\dagger U_k \right\}, \quad (3.55)$$

$$G(k) \equiv 2g(1 - \cos ka) \equiv m\omega_k^2. \quad (3.56)$$

**Ejercicio 3.4.** Justificar las ecuaciones (3.40), (3.41) y (3.43). ■

Llamemos  $\omega_k \equiv \sqrt{G(k)/m}$  y definamos ahora los operadores

$$a_k \equiv \frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega_k}} \left\{ P_k - im\omega_k U_k^\dagger \right\}, \quad (3.57)$$

$$a_k^\dagger \equiv \frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega_k}} \left\{ P_k^\dagger + im\omega_k U_k \right\}. \quad (3.58)$$

Los conmutadores entre estos operadores son

$$[a_k, a_{k'}^\dagger] = \delta_{kk'}, \quad [a_k, a_{k'}] = 0 = [a_k^\dagger, a_{k'}^\dagger]. \quad (3.59)$$

Como vemos, esto resulta una *generalización* de las relaciones de conmutación (3.13). Usando (3.41), (3.44) y (3.45) en (3.43), y notando que  $\omega_k = \omega_{-k}$ , llegamos finalmente a reducir el Hamiltoniano a

$$H = \sum_k \left( a_k^\dagger a_k + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_k. \quad (3.60)$$

donde se usó el hecho de que  $\sum_k \omega_k P_k U_k = \sum_k \omega_{-k} P_{-k} U_{-k}$ . Esto es una clara generalización de la ecuación (3.12) al caso de *N modos normales* o *cuasipartículas* no interactuantes, en las cuales hemos descompuesto en nuestra red unidimensional de *N* masas interactuantes. Estas cuasipartículas no interactuantes se

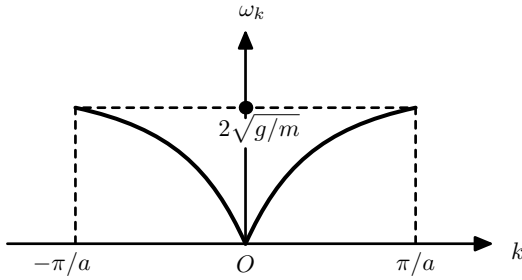


Figura 3.1

llaman *fonones*. Su *relación de dispersión*,

$$\omega_k \equiv \sqrt{\frac{G(k)}{m}} = \sqrt{\frac{2g}{m}(1 - \cos ka)} \quad (3.61)$$

$$= 2\sqrt{\frac{g}{m}} \sin\left(\frac{1}{2}|ka|\right) \xrightarrow{k \rightarrow 0} \sqrt{\frac{g}{m}} a|k|, \quad (3.62)$$

es bien distinta de la relación  $\omega_k = \hbar k^2/2m$  de una partícula libre de masa  $m$ . La relación (3.47) se ilustra en la figura 3.1 y, para  $k \rightarrow 0$ , es típica de corpúsculos *sin masa* como los fotones. Para éstos

$$E^2 = (p^2 c^2 + m_0^2 c^4) \xrightarrow{m_0 \rightarrow 0} p^2 c^2$$

da lugar a  $E = \hbar\omega = pc = \hbar kc$  o bien,  $\omega = ck$ . La velocidad de *grupo* para ondas de longitud infinita por (3.47) dará

$$v_g = \left. \frac{\partial \omega_k}{\partial k} \right|_{k=0} = \sqrt{\frac{g}{m}} a$$

y coincide aquí con la velocidad de *fase* correspondiente dada por

$$v_\varphi = \left. \frac{\omega_k}{k} \right|_{k=0} = \sqrt{\frac{g}{m}} a.$$

Esto difiere del resultado (1.116) para un paquete de onda que describe una partícula *material* con  $v_g = 2v_\phi$ . Las ondas, por tanto, no son otra cosa que *ondas sonoras* que se propagan a

través de la red de masas. Finalmente, los estados propios del Hamiltoniano (3.46) serán simples productos  $|n_1\rangle |n_2\rangle |n_3\rangle \cdots |n_k\rangle \cdots \equiv |n_1 n_2 n_3 \cdots n_k \cdots\rangle$  de las funciones propias (3.17), una para cada modo posible. La ecuación de Schrödinger será entonces

$$H |n_1 n_2 \cdots n_k \cdots\rangle = E_{n_1 n_2 \cdots n_k \cdots} |n_1 n_2 \cdots n_k \cdots\rangle. \quad (3.63)$$

A diferencia de las representaciones espacial y momental, esta representación (especificada con los *números*  $n_k$  de cuantos que *ocupan* el  $k$ -ésimo modo normal) es la llamada *representación energética* (de *segunda cuantización* o de *números de ocupación*).

### 3.2.2. Campo electromagnético: fotones

Consideremos ahora el campo electromagnético clásico caracterizado por dos vectores  $\mathbf{E}$  (campo eléctrico) y  $\mathbf{H}$  (campo magnético), que depende del tiempo  $t$  y de la posición  $\mathbf{r}$  en el espacio. Estos a su vez son derivables de un campo de potencial vectorial  $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$  a través de

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{A} \quad \mathbf{H} = \nabla \times \mathbf{A} \quad (3.64)$$

donde el campo vectorial  $\mathbf{A}$  satisface la ecuación de ondas y la condición de *transversalidad*, a saber,

$$\left( \nabla^2 - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = 0, \quad \nabla \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = 0. \quad (3.65)$$

La energía total del campo será

$$E = \frac{1}{8\pi} \int d^3r (\mathbf{E}^2 + \mathbf{H}^2) = \frac{1}{8\pi} \int d^3r \left[ \frac{1}{c^2} (\dot{\mathbf{A}})^2 + (\nabla \times \mathbf{A})^2 \right] \quad (3.66)$$

donde en el último paso se substituyó la ecuación (3.49). Por otro lado, el impulso lineal total del campo será

$$\mathbf{P} = \frac{1}{4\pi c} \int d^3r \mathbf{E} \times \mathbf{H}. \quad (3.67)$$



Podemos escribir la solución más general de la ecuación (3.50), dentro de una caja cúbica de volumen  $V = L^3$ , como la expresión evidentemente real

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \sqrt{\frac{4\pi c^2}{V}} \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}, \sigma} \left( q_{\mathbf{k}, \sigma} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + q_{\mathbf{k}, \sigma}^* e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \right) \quad (3.68)$$

$$= \mathbf{A}^*(\mathbf{r}, t). \quad (3.69)$$

Aquí el índice  $\sigma = 1, 2$  se refiere a las dos direcciones transversales de polarización  $\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}, \sigma}$  (perpendiculares a la dirección de propagación a lo largo del vector  $\mathbf{k}$ , es decir,  $\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}, \sigma} \cdot \mathbf{k} = 0$  y  $\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}, \sigma} \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}, \sigma'} = \delta_{\sigma\sigma'}$ ), en tanto que las  $q_{\mathbf{k}, \sigma}, q_{\mathbf{k}, \sigma}^*$  son amplitudes. Luego, podemos imponer condiciones a la frontera periódicas a lo largo de cada dirección cartesiana ( $i = 1, 2, 3$ ), a saber

$$e^{ik_i x_i} = e^{ik_i(x_i + L)}, \quad k_i L = 2\pi n_i, \quad n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \quad (3.70)$$

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L} \mathbf{n}, \quad \mathbf{n} = (n_1, n_2, n_3). \quad (3.71)$$

Finalmente, notamos que  $\omega = pc/\hbar = kc \equiv \omega_k$ ; la energía (3.51), por lo tanto, se reducirá a

$$\begin{aligned} E &= -\frac{c^2}{2V} \sum_{\mathbf{k}, \sigma, \mathbf{k}', \sigma'} \int d^3r \\ &\times \left[ \frac{\omega_k \omega_{k'}}{c^2} (\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}, \sigma} \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}', \sigma'}) + (\mathbf{k} \times \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}, \sigma}) \cdot (\mathbf{k}' \times \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}', \sigma'}) \right] \\ &\times \left[ q_{\mathbf{k}, \sigma} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_k t)} - q_{\mathbf{k}, \sigma}^* e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_k t)} \right] \end{aligned} \quad (3.72)$$

$$\begin{aligned} &\times \left[ q_{\mathbf{k}', \sigma'} e^{i(\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}' - \omega_{k'} t)} - q_{\mathbf{k}', \sigma'}^* e^{-i(\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}' - \omega_{k'} t)} \right] \\ &= \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \omega_k^2 (q_{\mathbf{k}, \sigma} q_{\mathbf{k}, \sigma}^* + q_{\mathbf{k}, \sigma}^* q_{\mathbf{k}, \sigma}) \end{aligned} \quad (3.73)$$

donde en el último paso se usó

$$\int_{-\infty}^{\infty} d^3r e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = V\delta_{\mathbf{k},0} \quad (3.74)$$

que representa la generalización de (3.39) a tres dimensiones. Abreviemos los números cuánticos  $(\mathbf{k}, \sigma) \equiv k$ . Definase las combinaciones lineales

$$i\omega_k(q_k^* - q_k) \equiv P_k, \quad (3.75)$$

$$q_k^* + q_k \equiv Q_k, \quad (3.76)$$

e impóngase a estas nuevas variables las reglas de conmutación

$$[P_k, Q_{k'}] = \frac{\hbar}{i} \delta_{kk'}, \quad (3.77)$$

$$[Q_k, Q_{k'}] = 0 = [P_k, P_{k'}]. \quad (3.78)$$

Esto equivale a *cuantizar* la energía (3.56), que ahora quedará representada por el *operador*

$$H = \sum_k \frac{1}{2} (P_k^2 + \omega_k^2 Q_k^2) \equiv \sum_k H_k, \quad (3.79)$$

que describe un número infinito de osciladores *desacoplados* de masa  $m = 1$ . Notemos además que las antiguas amplitudes  $q_k$  y  $q_k^*$  (que ahora son operadores) satisfacen, por (3.58) y (3.59), las reglas

$$[q_k, q_{k'}^*] = \frac{\hbar}{2\omega_k} \delta_{kk'}, \quad [q_k, q_{k'}] = 0 = [q_k^*, q_{k'}^*]. \quad (3.80)$$

Esto permite ver que, mediante las redefiniciones

$$q_k \equiv \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_k}} a_k, \quad q_k^* \equiv \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_k}} a_k^\dagger \quad (3.81)$$

tendríamos exactamente las relaciones (3.45); el Hamiltoniano  $H$  dado en (3.56) se volvería, en analogía con (3.46),

$$H = \sum_k \left( a_k^\dagger a_k + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_k \quad (3.82)$$

con valor propio total

$$E = \sum_k \left( n_k + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_k \quad n_k = 0, 1, 2, \dots \quad (3.83)$$

El número  $n_k$  será el número de *fotones* presentes en el campo con vector de onda  $\mathbf{k}$  y polarización  $\sigma$ . Este campo se describe ahora por los estados propios del operador en (3.63), designados por

$$|n_1, n_2, \dots, n_k, \dots\rangle. \quad (3.84)$$

**Ejercicio 3.5.** Partiendo de (3.52), (3.53) y usando en estas ecuaciones las relaciones de cuantización (3.62) y (3.45), deducir que el valor propio del operador  $P$  será

$$\sum_{\mathbf{k}, \sigma} \hbar \mathbf{k} \left( n_{\mathbf{k}, \sigma} + \frac{1}{2} \right) \quad (3.85)$$

ilustrando así que los fotones tienen impulso lineal  $\hbar \mathbf{k}$ . ■

Dado el principio de correspondencia de Bohr podemos prever, sin embargo, que la descripción clásica (es decir ondulatoria, no cuantizada) será adecuada si el número de fotones en un volumen  $\lambda^3$  es muy grande, o sea, si

$$\frac{n_k}{V} \lambda^3 \gg 1 \quad (3.86)$$

donde  $\lambda \equiv \lambda/2\pi$ , siendo  $\lambda$  la longitud de onda. Por ejemplo, el número de fotones en un volumen  $\lambda^3$  a una distancia de 8 km de una transmisora de radio de frecuencia modulada que irradia a 98.7 Mhz ( $\lambda \simeq 48$  cm) con un potencial de 135,000 W será del orden de  $10^{17}$ , haciendo que la descripción clásica del fenómeno sea buena.

### 3.3. Estados coherentes

Deduciremos aquí la densidad de probabilidad  $|\Psi(x, t)|^2$  de un *paquete de ondas* correspondiente a una partícula de masa  $m$  que se encuentra en un potencial de oscilador armónico  $V(x) = m\omega^2 x^2/2$ . Como condición a la frontera pedimos que al tiempo  $t = 0$  el paquete sea el “minimal” dado por

$$\Psi(x, 0) = \frac{1}{\sqrt{x_0\sqrt{\pi}}} e^{-(x-a)^2/2x_0^2} \quad x_0 \equiv \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \quad (3.87)$$

es decir, una curva gaussiana de ancho  $x_0$  y *desplazada del origen* por una cierta cantidad. Utilizando (1.123) con la función de Green (1.124), en la cual

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega, \quad \psi_n(x) = N_n e^{-x^2/2x_0^2} H_n(x/x_0), \quad (3.88)$$

$$N_n = \frac{1}{\sqrt{2^n n! x_0 \sqrt{\pi}}}, \quad (3.89)$$

se obtiene

$$\Psi(x, t) = e^{-i\omega t/2} \sum_{n=0}^{\infty} A_n \psi_n(x) e^{-in\omega t}. \quad (3.90)$$

Aquí, la amplitud  $A_n$  es

$$A_n \equiv \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi_n^*(x) \Psi(x, 0) \quad (3.91)$$

$$= \pi^{-1/4} N_n x_0^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} d\xi H_n(\xi) e^{-[\xi^2 + (\xi - \xi_0)^2]/2} \quad (3.92)$$

donde  $\xi \equiv x/x_0$  y  $\xi_0 \equiv a/x_0$ . La integral se puede hacer si recordamos la función generatriz de los polinomios de Hermite  $H_n(\xi)$ , que es por (2.102)

$$e^{2s\xi - s^2} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{H_n(\xi)}{n!} s^n. \quad (3.93)$$

Luego entonces

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} d\xi e^{-s^2+2s\xi} e^{-(\xi^2-\xi\xi_0+\xi_0^2/2)} \\ = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{s^n}{n!} \int_{-\infty}^{\infty} d\xi H_n(\xi) e^{-(\xi^2-\xi\xi_0+\xi_0^2/2)} \end{aligned} \quad (3.94)$$

debido a que  $T(\xi, s) \equiv e^{-s^2+2s\xi}$ . Pero la primera integral, por (1.114), no es más que

$$\sqrt{\pi} e^{-\xi_0^2/4+s\xi_0} = \sqrt{\pi} e^{-\xi_0^2/4} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(s\xi_0)^n}{n!} \quad (3.95)$$

de modo que, comparando los coeficientes de (3.74) y (3.75), queda

$$A_n = \frac{\xi_0^n e^{-\xi_0^2/4}}{\sqrt{2^n n!}}. \quad (3.96)$$

Finalmente, la ecuación (3.70) queda como

$$\Psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{x_0\sqrt{\pi}}} e^{(-\xi^2/2-\xi_0^2/4-i\omega t/2)} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{H_n(\xi)}{n!} \left( \frac{\xi_0 e^{-i\omega t}}{2} \right)^n \quad (3.97)$$

donde para evaluar la suma se utilizó (3.73), con el resultado

$$\Psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{x_0\sqrt{\pi}}} e^{-(\xi-\xi_0 \cos \omega t)^2/2} e^{-i[\omega t/2+\xi\xi_0 \sin \omega t-\xi_0^2 \sin(2\omega t)/4]}. \quad (3.98)$$

Por lo tanto, el paquete tendrá la distribución

$$|\Psi(x, t)|^2 = \frac{1}{x_0\sqrt{\pi}} e^{-(x-a \cos \omega t)^2/x_0^2}. \quad (3.99)$$

Nótese que: (i) El paquete *no se dispersa* ni cambia su forma gaussiana en el tiempo, aunque su máximo oscila con frecuencia  $\omega$ . (ii) Si el valor del desplazamiento del paquete original  $a$  tiende a cero al tiempo  $t = 0$ , el paquete tiende al estado

fundamental de un oscilador armónico *cuántico* centrado en el origen. (iii) Si  $a \rightarrow \infty$ , el ancho  $x_0 \equiv \sqrt{\hbar/m\omega}$  del paquete se vuelve *despreciable* y por lo tanto cae en el caso clásico (por el principio de correspondencia de Planck). (iv) Podemos preguntar para qué valor de  $n$ , digamos  $n_0$ , la amplitud  $A_{n_0}$  resultante de la superposición de osciladores armónicos dada en (3.70) es máxima. De (3.76) tenemos que

$$\ln A_n = n \left( \ln \xi_0 - \frac{1}{2} \ln 2 \right) - \frac{1}{2} \ln n! - \frac{1}{4} \xi_0^2. \quad (3.100)$$

Para  $n \gg 1$ , por la aproximación de Stirling,  $\ln n! \simeq n \ln n - n$ . Por lo tanto

$$\left. \frac{\partial}{\partial n} \ln A_n \right|_{n=n_0} = 0 \quad (3.101)$$

$$n_0 = \frac{\xi_0^2}{2} = \frac{m\omega a^2}{2\hbar}. \quad (3.102)$$

Para la energía del estado estacionario tendremos

$$E_{n_0} = \left( n_0 + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega \simeq n_0 \hbar\omega = \frac{1}{2} m\omega^2 a^2 \quad (3.103)$$

que es la energía de un *oscilador clásico* de frecuencia natural  $\omega$ , masa  $m$  y amplitud  $a$ . Los estados dados en (3.79) son llamados *estados coherentes*.

**Ejercicio 3.6.** Verificar en detalle (a) que el período  $T = 2\pi\sqrt{l/g}$  de un péndulo de masa  $m = 1$  Kg, longitud  $l = 0.1$  m, amplitud  $a = 0.01$  m y  $g \simeq 10$  m/seg<sup>2</sup> es de aproximadamente 0.63 seg y que (b) el número  $n_0$  que maximiza  $A_n$  es  $\simeq 10^{30}$ . ■

### 3.4. Osciladores en un baño térmico

Hasta ahora hemos tratado exclusivamente con estados *puros*, es decir, con sistemas de uno o muchos cuerpos que son estados propios del operador hamiltoniano de Schrödinger. Como ejemplo de estados que son *mezclas* de estados puros, tenemos los estados termodinámicos caracterizables con unas pocas variables macroscópicas termodinámicas como lo son, por ejemplo

para un gas real, su presión, volúmen, temperatura y estadística. El *promedio térmico* de alguna observable  $A$  de un sistema físico inmerso en un baño térmico que se encuentre a una temperatura absoluta  $T$  es, de acuerdo a los principios de la mecánica estadística en su formulación en términos del *ensemble canónico*,

$$\langle\langle A \rangle\rangle \equiv \text{Tr} (A\rho) \quad (3.104)$$

$$\rho \equiv Z^{-1}e^{-\beta H} \quad \beta \equiv (k_B T)^{-1} \quad (3.105)$$

$$\text{Tr} \rho = 1, \quad Z \equiv \text{Tr} (e^{-\beta H}). \quad (3.106)$$

Aquí  $\rho$  es el llamado *operador de densidad* con el cual se calcula el promedio térmico; el símbolo  $\text{Tr}$  significa *traza*, o sea, la suma sobre todos los valores esperados de un conjunto completo de funciones;  $Z$  es la función de partición y  $k_B$  es la constante de Boltzmann. Notemos, en particular, que la energía promedio está dado como

$$\langle\langle H \rangle\rangle \equiv Z^{-1} \text{Tr} (H e^{-\beta H}) = -Z^{-1} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}. \quad (3.107)$$

Además

$$\langle\langle H \rangle\rangle \equiv Z^{-1} \text{Tr} (H e^{-\beta H}) = Z^{-1} \sum_{n=0}^{\infty} \langle \psi_n | H e^{-\beta H} | \psi_n \rangle \quad (3.108)$$

$$= \left( \sum_{n=0}^{\infty} g(n) e^{-\beta E_n} \right)^{-1} \sum_{n=0}^{\infty} g(n) E_n e^{-\beta E_n} \quad (3.109)$$

donde para calcular la traza empleamos el conjunto completo de funciones propias  $\psi_n$  de  $H$ , con degeneración  $g(n)$ .

**Ejercicio 3.7.** Suponiendo que  $g(0) = 1$ , demostrar que para cualquier operador  $A$  se satisface

$$\langle\langle A \rangle\rangle \xrightarrow{T \rightarrow 0} \langle A \rangle, \quad (3.110)$$

que es el valor esperado en el estado base de  $H$ , es decir, la mezcla de estados se vuelve un estado puro: el fundamental. ■

Como ilustración consideremos el caso de  $N$  osciladores unidimensionales desacoplados:

$$H = \sum_{i=1}^N H_i \quad H_i \equiv \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x_i^2. \quad (3.111)$$

A la temperatura  $T$  del baño térmico, la función de partición  $Z$  del sistema será

$$Z \equiv \text{Tr} \left[ e^{-\beta H} \right] = \sum_{\{n_i\}} \langle \psi_{n_1} \psi_{n_2} \cdots \psi_{n_N} | e^{-\beta H} | \psi_{n_1} \psi_{n_2} \cdots \psi_{n_N} \rangle \quad (3.112)$$

donde  $\psi_{n_i}(x_i)$  es la  $n_i$ -ésima función propia (2.103) de  $H_i$ . En consecuencia vemos que

$$Z = \left[ \sum_{n=0}^{\infty} e^{-(n+1/2)\beta\hbar\omega} \right]^N \quad (3.113)$$

$$= \left[ e^{-\beta\hbar\omega/2} (1 + e^{-\beta\hbar\omega} + e^{-2\beta\hbar\omega} + \dots) \right]^N \quad (3.114)$$

$$= \left[ \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \right]^N \quad (3.115)$$

donde se sumó la serie geométrica. Usando (3.84) tenemos inmediatamente que a la temperatura  $T \equiv 1/k_B\beta$ , la energía promedio por oscilador es

$$\frac{\langle \langle H \rangle \rangle}{N} = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega e^{-\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \quad (3.116)$$

$$\xrightarrow{T \rightarrow 0} \frac{\hbar\omega}{2} \quad (3.117)$$

$$\xrightarrow{T \rightarrow \infty} k_B T. \quad (3.118)$$

El penúltimo resultado es un ejemplo concreto de (3.86) y el último es el resultado clásico (bien conocido) del que surge el llamado *principio de equipartición de energías*, ya que en tres dimensiones, si ponemos  $3N$  en vez de  $N$ , tendríamos  $3k_B T$ .



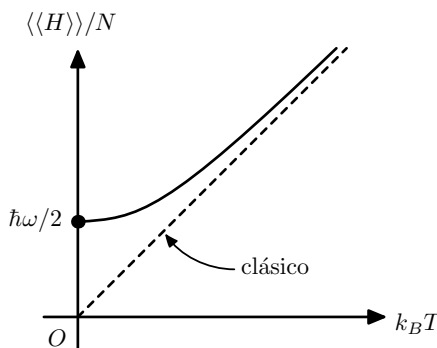


Figura 3.2

El resultado clásico (3.92) se obtiene también directamente del promedio térmico *clásico*:

$$\langle\langle H \rangle\rangle_{\text{clásico}} = \frac{\prod_{i=1}^N \int_{-\infty}^{\infty} dp_i \int_{-\infty}^{\infty} dx_i H e^{-\beta H}}{\prod_{i=1}^N \int_{-\infty}^{\infty} dp_i \int_{-\infty}^{\infty} dx_i e^{-\beta H}} = N k_B T. \quad (3.119)$$

Aquí  $H$  es la *función* hamiltoniana correspondiente, que en nuestro caso tiene la forma (3.87). La figura 1.2 ilustra la forma en que, en el límite de altas temperaturas, el promedio cuántico (exacto) tiende al resultado clásico (aproximado).

**Ejercicio 3.8.** *a)* Verifique (3.93). *b)* Supóngase un sistema cuántico con sólo dos niveles  $E_1 < E_2$ , no degenerados. Calcule y esboce  $\langle\langle H \rangle\rangle$  contra la temperatura absoluta  $T$  mostrando que, cuando  $T \rightarrow 0$ , el valor esperado de la energía tiende al valor  $E_1$ , en tanto que cuando  $T \rightarrow \infty$ , éste tiende al promedio aritmético  $(E_1 + E_2)/2$ . ■

Como una aplicación de lo anterior, deduciremos la ley de radiación de cuerpo negro de Planck (1900). Considérese una cavidad incandescente, de volumen  $V$  y a una temperatura  $T$ , cuyas paredes se imaginan estar constituidas por átomos oscilantes desacoplados. El número total de modos ondulatorios de

energía electromagnética será

$$\mathcal{N} \equiv \int_0^\infty d\nu \mathcal{N}(\nu) \quad (3.120)$$

donde  $\mathcal{N}(\nu)$  es el número de modos con frecuencias entre  $\nu$  y  $\nu + d\nu$ . Pero, si  $\mathbf{k}$  son los posibles vectores de onda de la radiación (que tendrá además *dos* posibles polarizaciones perpendiculares a  $\mathbf{k}$ ), entonces

$$\mathcal{N} = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} 1 = \sum_{\mathbf{n}, \lambda} \Delta n_1 \Delta n_2 \Delta n_3 \longrightarrow 2 \int dn_1 \int dn_2 \int dn_3 \quad (3.121)$$

$$\xrightarrow{\nu_{\text{grande}}} 2 \left( \frac{L}{2\pi} \right)^3 \int dk_1 \int dk_2 \int dk_3 = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int d^3k \quad (3.122)$$

$$= \frac{2V}{(2\pi)^3} 4\pi \int dk k^2 = \frac{V}{\pi^2} \left( \frac{2\pi}{c} \right)^3 \int_0^\infty d\nu \nu^2 \quad (3.123)$$

donde usamos la relación  $k = 2\pi/\lambda = 2\pi\nu/c$ . El paso de la suma a la integral se justifica si pensamos en el comportamiento espacial  $e^{ik_i x_i}$  en cada dirección cartesiana de la radiación en una caja cúbica de volumen  $V = L^3$  e imponemos condiciones de contorno periódicas, es decir,  $e^{ik_i(x_i+L)} = e^{ik_i x_i}$ . Por tanto  $e^{ik_i L} = 1$  y  $k_i = (2\pi/L)n_i$  ( $n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ). Así,  $\Delta n_i = (L/2\pi)\Delta k_i = 1$  lo que hace  $\sum_{k_i} 1 = \sum_{n_i} \Delta n_i = (L/2\pi) \sum_{k_i} \Delta k_i \rightarrow (L/2\pi) \int dk_i$ , si  $L$  es suficientemente grande. Comparando (3.94) con (3.96) se tiene

$$\mathcal{N}(\nu) = \frac{8\pi V}{c^3} \nu^2. \quad (3.124)$$

La energía electromagnética  $I(\nu)$  por unidad de volumen, con frecuencias entre  $\nu$  y  $\nu + d\nu$ , será para los casos clásicos y

cuánticos, respectivamente,

$$I(\nu) = \frac{\mathcal{N}(\nu)}{V} \left\{ \begin{array}{l} \langle\langle H \rangle\rangle_{\text{clásico}}/N \\ \langle\langle H \rangle\rangle/N - \frac{1}{2} \hbar\omega \end{array} \right. \quad (3.125)$$

$$= \left\{ \begin{array}{ll} \frac{8\pi\nu^2}{c^3} k_B T & \text{(Rayleigh-Jeans)} \\ \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1} & \text{(Planck)}. \end{array} \right. \quad (3.126)$$

donde usamos (3.93) y (3.90). La ley de Rayleigh-Jeans *diverge* a altas frecuencias en tanto que la de Planck *no*. Por otro lado, para  $h\nu/kT \ll 1$ , la ecuación de Planck se reduce a la de Rayleigh-Jeans.

## EL MOMENTO ANGULAR

### 4.1. El problema de dos cuerpos

Consideremos ahora la ecuación de Schrödinger de dos partículas, de masas  $m_1$  y  $m_2$ , cuya interacción está descrita por el potencial  $V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ , donde  $\mathbf{r}_1$  y  $\mathbf{r}_2$  son las coordenadas espaciales respectivas. Entonces, si  $E_{\text{tot}}$  denota la energía total del sistema, tendremos

$$(E_{\text{tot}} - H) \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 0 \quad (4.1)$$

$$H \equiv \frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} + V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2). \quad (4.2)$$

Definamos las coordenadas del centro de masa y relativas de las dos partículas como  $\mathbf{R}$  y  $\mathbf{r}$ , respectivamente, es decir,

$$\mathbf{R} \equiv \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{M} \quad M \equiv m_1 + m_2 \quad \mathbf{r} \equiv \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2. \quad (4.3)$$

Si derivamos con respecto al tiempo a la primera ecuación tenemos el *impulso total*  $\mathbf{P}$  del sistema:

$$\mathbf{P} \equiv M \dot{\mathbf{R}} = m_1 \dot{\mathbf{r}}_1 + m_2 \dot{\mathbf{r}}_2 \equiv \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 \quad (4.4)$$

Llamaremos *impulso relativo*  $\mathbf{p}$  a

$$\mathbf{p} \equiv \mu \dot{\mathbf{r}} = \mu (\dot{\mathbf{r}}_1 - \dot{\mathbf{r}}_2) = \mu \left( \frac{\mathbf{p}_1}{m_1} - \frac{\mathbf{p}_2}{m_2} \right) \quad (4.5)$$

donde  $\mu$  es una masa constante. Para asegurar que  $\frac{1}{2} m_1 \dot{\mathbf{r}}_1 + \frac{1}{2} m_2 \dot{\mathbf{r}}_2$  sea igual a  $\frac{1}{2} \mu \dot{\mathbf{r}} + \frac{1}{2} M \dot{\mathbf{R}}$  se tiene que

$$\mu \equiv \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \equiv \frac{m_1 m_2}{M} \quad (4.6)$$

y es la llamada *masa reducida* del sistema de dos partículas. Esta será  $\mu = m/2$  si  $m_1 = m_2 = m$ . Notamos, además, que la suma de las dos energías cinéticas

$$\frac{P^2}{2M} + \frac{p^2}{2\mu} = \frac{1}{2M} (p_1^2 + p_2^2 + 2\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{p}_2) \quad (4.7)$$

$$+ \frac{\mu}{2} \left( \frac{p_1^2}{m_1^2} + \frac{p_2^2}{m_2^2} - \frac{2\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{p}_2}{m_1 m_2} \right) \quad (4.8)$$

$$= \frac{1}{2M} \left( p_1^2 + p_2^2 + \frac{m_2}{m_1} p_1^2 + \frac{m_1}{m_2} p_2^2 \right) \quad (4.9)$$

$$= \frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} \quad (4.10)$$

es la energía cinética total del sistema. Por lo tanto, la ecuación de Schrödinger (4.1) puede escribirse en coordenadas relativas y de centro de masa como

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 + V(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_{\text{tot}} \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (4.11)$$

si identificamos los operadores  $\mathbf{p}_1 \rightarrow (\hbar/i)\Delta_1$ ,  $\mathbf{p}_2 \rightarrow (\hbar/i)\Delta_2$ ,  $\mathbf{P} \rightarrow (\hbar/i)\Delta_R$ ,  $\mathbf{p} \rightarrow (\hbar/i)\Delta_r$ . Intentamos una solución por separación de las dos nuevas variables,

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \equiv \psi(\mathbf{r}) \Phi(\mathbf{R}) \quad (4.12)$$

obteniendo que

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_R^2 \Phi(\mathbf{R}) = \text{constante} \times \Phi(\mathbf{R}) \equiv \frac{\hbar^2 K^2}{2M} \Phi(\mathbf{R}). \quad (4.13)$$

Por consiguiente, la solución es

$$\Phi(\mathbf{R}) = e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}}.$$

Definimos la *energía intrínseca*  $E$  por

$$E_{\text{tot}} \equiv \frac{\hbar^2 K^2}{2M} + E \quad (4.14)$$

de modo que queda la ecuación para el movimiento *intrínseco* en las coordenadas relativas  $\mathbf{r}$  como

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 + V(\mathbf{r}) - E \right] \psi(\mathbf{r}) = 0. \quad (4.15)$$

Vemos, pues, que el problema de dos cuerpos se ha reducido al de *un cuerpo* con masa reducida  $\mu$  dada por (4.6).

#### 4.2. Potenciales esféricamente simétricos

Limitémonos ahora a casos en que la energía de interacción entre dos partículas es *central* o *esféricamente simétrica*, o sea

$$V(\mathbf{r}) = V(r). \quad (4.16)$$

El Hamiltoniano correspondiente es entonces invariante frente a una rotación del sistema de coordenadas, como veremos a continuación. Considérese un punto  $P$  referido a un sistema de coordenadas  $(x, y)$  y el mismo punto referido al sistema  $(x', y')$ , rotado por un ángulo  $\theta$  respecto del primer sistema, como está indicado en la figura 4.1. Es evidente que

$$x' = r \cos(\alpha - \theta) \quad (4.17)$$

$$= r(\cos \alpha \cos \theta + \sin \alpha \sin \theta) \quad (4.18)$$

$$= x \cos \theta + y \sin \theta \quad (4.19)$$

$$y' = r \sin(\alpha - \theta) \quad (4.20)$$

$$= r(\sin \alpha \cos \theta - \cos \alpha \sin \theta) \quad (4.21)$$

$$= -x \sin \theta + y \cos \theta \quad (4.22)$$

$$z' = z. \quad (4.23)$$

Por consiguiente,

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta & 0 \\ -\sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}. \quad (4.24)$$

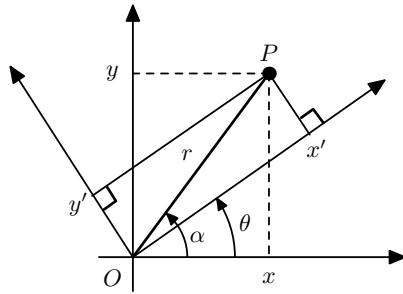


Figura 4.1

Estas son las ecuaciones que relacionan las viejas coordenadas  $(x, y, z)$  con las nuevas  $(x', y', z')$ , en términos del ángulo de rotación  $\theta$ . Notemos que ante esta rotación, las coordenadas radiales y el operador Laplaciano se relacionan de la siguiente manera:

$$r' = \sqrt{x'^2 + y'^2 + z'^2} = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} = r \quad (4.25)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} &= \left( \frac{\partial x'}{\partial x} \frac{\partial}{\partial x'} + \frac{\partial y'}{\partial x} \frac{\partial}{\partial y'} \right)^2 \\ &\quad + \left( \frac{\partial x'}{\partial y} \frac{\partial}{\partial x'} + \frac{\partial y'}{\partial y} \frac{\partial}{\partial y'} \right)^2 \\ &= \left( \cos \theta \frac{\partial}{\partial x'} - \sin \theta \frac{\partial}{\partial y'} \right)^2 \\ &\quad + \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial x'} + \cos \theta \frac{\partial}{\partial y'} \right)^2 \\ &= \frac{\partial^2}{\partial x'^2} + \frac{\partial^2}{\partial y'^2}. \end{aligned} \quad (4.26)$$

Es decir, frente a una rotación no sólo la *magnitud* de un vector  $\mathbf{r}$  es invariante (que es enteramente obvio), sino también el *Laplaciano* asociado a ese vector. Si  $\theta \rightarrow 0$ , las ecuaciones (4.15)

se reducen a

$$x' \simeq x + \theta y \quad (4.27)$$

$$y' \simeq -\theta x + y \quad (4.28)$$

$$z' = z. \quad (4.29)$$

Estas serán las tres ecuaciones correspondientes a una *rotación infinitesimal*. En el sistema de coordenadas rotado la ecuación de Schrödinger será

$$(E - H) \psi(x', y', z') = 0 \quad (4.30)$$

o, sustituyendo de (4.18) y haciendo un desarrollo de Maclaurin en torno a  $\theta = 0$ ,

$$(E - H) \left[ \psi(x, y, z) + \theta y \frac{\partial \psi}{\partial x} - \theta x \frac{\partial \psi}{\partial y} + \mathcal{O}(\theta^2) \right] \simeq 0. \quad (4.31)$$

Notamos entonces que bajo una rotación infinitesimal, cuando  $\theta \rightarrow 0$ , la función de onda se vuelve

$$\psi(x', y', z') \simeq \left( 1 - \frac{i\theta}{\hbar} L_z \right) \psi(x, y, z), \quad L_z \equiv \frac{\hbar}{i} \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right).$$

De este modo el operador  $L_z$  puede considerarse como el *generador de rotaciones infinitesimales* alrededor del eje  $z$ . Si aplicamos ese mismo operador al estado  $\psi(x, y, z)$  un número  $N$  creciente de veces tendremos, para  $\theta \equiv \Theta/N$  ( $\Theta$  finito),

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \left( 1 - i \frac{\Theta}{N\hbar} L_z \right)^N = e^{-i\Theta L_z/\hbar}.$$

Es decir, el operador de una rotación finita por un ángulo finito  $\Theta$  es la exponencial de su generador  $L_z$ , en plena analogía con el operador de traslaciones finitas (2.81) (donde en vez de  $L_z$  tenemos el impulso lineal  $p_x$  que genera una traslación en el eje  $x$ ). Restando ahora de la ecuación (4.20), la ecuación

$$(E - H) \psi(x, y, z) = 0 \quad (4.32)$$



que claramente es válida tanto en el antiguo sistema de referencia como en el nuevo, tendremos

$$H \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi(x, y, z) = E \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi(x, y, z) \quad (4.33)$$

$$= \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) H \psi(x, y, z) \quad (4.34)$$

$$= \frac{i}{\hbar} L_z H \psi(x, y, z). \quad (4.35)$$

Comparando el primero y el último término de esta ecuación queda demostrado que el operador

$$L_z \equiv \frac{\hbar}{i} \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = (xp_y - yp_x)$$

que no es más que la componente  $z$  del operador correspondiente al *momento angular* clásico

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} \quad (4.36)$$

*conmuta* con el operador hamiltoniano. Concretamente

$$[H, L_z] \equiv HL_z - L_zH = 0. \quad (4.37)$$

Por la ecuación (1.136) esto significa que  $L_z$  es una constante del movimiento (independiente del tiempo). El resultado clásico análogo es que la presencia de fuerzas centrales implica la conservación del momento angular.

### 4.3. Las componentes del momento angular

Por el teorema 1.1 de la sección 1.4 deducimos entonces que al igual que el operador hamiltoniano  $H$ , con valor propio  $E$  (de la energía), el operador  $L_z$  puede utilizarse para caracterizar, con su respectivo valor propio, los posibles estados  $\psi$  de la ecuación (4.21). El resultado (4.24) vino de considerar una rotación

alrededor del eje  $z$ . Pero claramente, pudimos haber tomado rotaciones alrededor del eje  $x$  o del eje  $y$  y haber establecido también que

$$[H, L_x] = 0 = [H, L_y]. \quad (4.38)$$

Al preguntarnos si el conjunto de cuatro operadores  $\{H, L_x, L_y, L_z\}$  sirve para caracterizar las funciones propias de (4.21) concluimos rápidamente que *no*, pues no conmutan todos ellos entre sí. Si bien valen (4.24) y (4.25) tenemos en cambio que  $[L_x, L_y]$  vale

$$= [yp_z - zp_y, zp_x - xp_z] \quad (4.39)$$

$$= [yp_z, zp_x] - [zp_y, zp_x] - [yp_z, xp_z] + [zp_y, xp_z] \quad (4.40)$$

$$= y[p_z, z]p_x + x[z, p_z]p_y = \frac{\hbar}{i}(yp_x - xp_y) \quad (4.41)$$

$$= i\hbar L_z \neq 0, \quad (4.42)$$

donde en el antepenúltimo paso usamos las relaciones de conmutación (1.99). En forma semejante verificamos que

$$[L_y, L_z] = i\hbar L_x \quad \text{y} \quad [L_z, L_x] = i\hbar L_y. \quad (4.43)$$

Notemos que (4.26) y (4.27) pueden escribirse en forma vectorial como

$$\mathbf{L} \times \mathbf{L} = i\hbar \mathbf{L} \quad (4.44)$$

que indica que  $\mathbf{L}$  *no* es una cantidad clásica, salvo en casos donde  $\hbar \rightarrow 0$ . Las ecuaciones (4.26) y (4.27) se pueden también escribir mediante

$$[L_i, L_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} L_k \quad (4.45)$$

donde el símbolo totalmente antisimétrico  $\epsilon$  (o la  $\epsilon$  de Levi-Civita) se define como

$$\epsilon_{ijk} \equiv \begin{cases} 1, & \text{si } i, j, k \text{ son permutación } \textit{cíclica} \text{ de } 1, 2, 3 \\ 0, & \text{si dos o más índices se repiten} \\ -1, & \text{si } i, j, k \text{ son una } \textit{transposición} \text{ de } 1, 2, 3. \end{cases}$$

Se entiende en (4.29) que se suma sobre índices repetidos. Pese a que el conjunto  $\{H, L_x, L_y, L_z\}$  *no* es un conjunto de operadores que conmutan, veremos que el conjunto  $\{H, L^2, L_z\}$ , donde  $L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$ , *si* lo es.

**Ejercicio 4.1.** a) De  $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$  y  $[p_i, r_j] = \hbar \delta_{ij}/i$ , demostrar que  $\mathbf{L} \times \mathbf{L} = i\hbar \mathbf{L}$ . b) Demostrar de (4.29) que

$$[L_z, L^2] = 0. \quad (4.46)$$

■

Dado que  $(\mathbf{A} \times \mathbf{B})_i = \sum_{jk} \epsilon_{ijk} A_j B_k$  para dos vectores  $\mathbf{A}$  y  $\mathbf{B}$ , que  $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$  y que  $\mathbf{p} \equiv -i\hbar \nabla$  tenemos de (4.29) y (1.99) que

$$L^2 = (\mathbf{r} \times \mathbf{p}) \cdot (\mathbf{r} \times \mathbf{p}) = \sum_i \left( \sum_{jk} \epsilon_{ijk} r_j p_k \right)^2 \quad (4.47)$$

$$= \sum_{ijk} \epsilon_{ijk} r_j p_k \sum_{lm} \epsilon_{ilm} r_l p_m \quad (4.48)$$

$$= \sum_i \sum_{jk} \epsilon_{ijk} r_j \sum_{lm} \epsilon_{ilm} \left( r_l p_k + \frac{\hbar}{i} \delta_{lk} \right) p_m \quad (4.49)$$

$$= \sum_{ijklm} \epsilon_{ijk} \epsilon_{ilm} r_j r_l p_k p_m + \frac{\hbar}{i} \sum_{ijkm} \epsilon_{ijk} \epsilon_{ikm} r_j p_m. \quad (4.50)$$

Por las propiedades de  $\epsilon_{ijk}$ , a saber,

$$\sum_i \epsilon_{ijk} \epsilon_{ilm} = \delta_{jl} \delta_{km} - \delta_{jm} \delta_{kl}$$

veamos que en la primera suma del último término de (4.31), tendremos contribuciones con  $j = l$ ,  $k = m$  y otras con  $j = m$ ,  $k = l$ . Separando de este modo la primera suma, tenemos

$$\sum_{jk} r_j^2 p_k^2 - \sum_{jk} r_j r_k p_k p_j = r^2 p^2 - \mathbf{r} (\mathbf{r} \cdot \mathbf{p}) \cdot \mathbf{p}. \quad (4.51)$$

Por otro lado, en la segunda suma del miembro derecho de (4.31),  $\epsilon_{ikm} = -\epsilon_{imk}$ , lo que obliga a que  $j = m$  haciendo que  $\sum_{ik} \epsilon_{ijk} +$

$\epsilon_{ikm} = -\delta_{jm}$ , ésta queda como

$$-\frac{\hbar}{i} \sum_{ijk} \epsilon_{ijk}^2 r_j p_j = 2i\hbar \mathbf{r} \cdot \mathbf{p}. \quad (4.52)$$

Por lo tanto, (4.31) se reduce a

$$L^2 = r^2 p^2 - (\mathbf{r} \cdot \mathbf{p})^2 + 2i\hbar \mathbf{r} \cdot \mathbf{p} \quad (4.53)$$

y por consiguiente podemos escribir el operador  $p^2$  como

$$p^2 = \frac{L^2}{r^2} + \frac{(\mathbf{r} \cdot \mathbf{p})^2}{r^2} - \frac{2i\hbar}{r^2} \mathbf{r} \cdot \mathbf{p} \quad (4.54)$$

$$= \frac{L^2}{r^2} - \frac{\hbar^2}{r^2} r^2 \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{2\hbar^2}{r^2} r \frac{\partial}{\partial r} \quad (4.55)$$

$$= \frac{1}{r^2} \left[ L^2 - \hbar^2 \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial}{\partial r}) \right]. \quad (4.56)$$

Esto hace que la ecuación de Schrödinger para una partícula de masa  $m$  en un potencial central  $V(r)$  quede como

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{L^2}{\hbar^2 r^2} \right] + V(r) - E \right\} \psi(\mathbf{r}) = 0 \quad (4.57)$$

faltando únicamente poner en evidencia al operador  $L^2$ . Para esto, recordemos las relaciones entre las coordenadas cartesianas  $(x, y, z)$  y las esféricas  $(r, \theta, \phi)$ , que se obtienen de la figura 4.2:

$$x = r \sin \theta \cos \phi \quad (4.58)$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi \quad (4.59)$$

$$z = r \cos \theta. \quad (4.60)$$

De aquí obtenemos  $dx$ ,  $dy$  y  $dz$  en términos de  $dr$ ,  $d\theta$  y  $d\phi$ . Invertiendo estas relaciones obtenemos

$$dr = \sin \theta \cos \phi dx + \sin \theta \sin \phi dy + \cos \theta dz \quad (4.61)$$

$$d\theta = \frac{1}{r} (\cos \theta \cos \phi dx + \cos \theta \sin \phi dy - \sin \theta dz) \quad (4.62)$$

$$d\phi = \frac{1}{r \sin \theta} (-\sin \phi dx + \cos \phi dy). \quad (4.63)$$

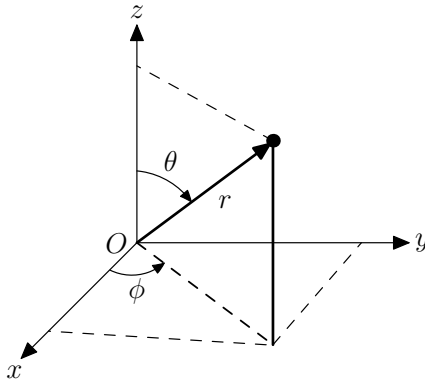


Figura 4.2

De ésta deducimos las relaciones entre las derivadas parciales que son

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (4.64)$$

$$= \sin \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (4.65)$$

$$\frac{\partial}{\partial y} = \sin \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (4.66)$$

$$\frac{\partial}{\partial z} = \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta}. \quad (4.67)$$

Luego, usando (4.39),

$$L_x \equiv \frac{\hbar}{i} \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) = -\frac{\hbar}{i} \left( \sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cos \phi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \quad (4.68)$$

$$L_y \equiv \frac{\hbar}{i} \left( \cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \sin \phi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \quad (4.69)$$

$$L_z \equiv \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi}. \quad (4.70)$$

Finalmente, como

$$L^2 \equiv L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 \quad (4.71)$$

$$= -\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right\} \quad (4.72)$$

tendremos, debido a que  $p^2 = -\hbar^2 \nabla^2$  y de (4.35), que

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}. \quad (4.73)$$

Nótese que esta es la expresión bien conocida del operador Laplaciano en coordenadas esféricas. Además, dada la forma de  $L_z$  en (4.40) y la ecuación (4.41) sustituida en (4.36), es ahora evidente por inspección que  $[H, L_z] = 0$ , si la  $V(r)$  en  $H$  es central.

**Ejercicio 4.2.** Justificar detalladamente las ecuaciones (4.38) a (4.42), partiendo de las relaciones (4.37). ■

Notamos también que  $L^2$  dado por (4.41) es un operador diferencial en  $\theta$  y  $\phi$ , pero *no* en  $r$ . En consecuencia, conmuta con todos los términos del operador  $H$  en (4.36), es decir

$$[H, L^2] = 0 \quad (4.74)$$

lo cual era nuestro objetivo. Junto con (4.24) y (4.30), esto nos permite establecer que el conjunto  $\{H, L^2, L_z\}$  es un conjunto de operadores que *conmutan* entre sí. Busquemos ahora sus funciones propias comunes y los valores propios correspondientes.

#### 4.4. Funciones propias del momento angular

Empezamos por intentar una solución por separación de variables para (4.36):

$$\psi(\mathbf{r}) \equiv R(r) \Theta(\theta) \Phi(\phi) \equiv R(r) Y(\theta, \phi). \quad (4.75)$$

A la función de las variables angulares,  $Y(\theta, \phi)$ , le asociaremos el valor propio  $\lambda \hbar^2$  de  $L^2$ :

$$L^2 Y_\lambda(\theta, \phi) = \lambda \hbar^2 Y_\lambda(\theta, \phi). \quad (4.76)$$

Sustituyendo (4.44) en (4.36) y (4.41), dividiendo entre  $R\Theta\Phi$  y multiplicando por  $r^2 \sin^2 \theta$ , tendremos que

$$\frac{\Phi''(\phi)}{\Phi(\phi)} = -m^2. \quad (4.77)$$

El miembro derecho es una *constante* positiva, llamada *de separación*. La solución de (4.46) será

$$\Phi(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi}, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (4.78)$$

La restricción de  $m$  a números enteros garantiza que la función de onda sea *univaluada*, es decir,  $\Phi(\phi + 2\pi) = \Phi(\phi)$ , en tanto que la constante  $1/\sqrt{2\pi}$  asegura la normalización según  $\int_0^{2\pi} d\phi |\Phi(\phi)|^2 = 1$ . Notemos que (4.47) es función propia del operador  $L_z$  ya que, por (4.40)

$$L_z \Phi = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} = \hbar m \Phi. \quad (4.79)$$

La función  $\Theta(\theta)$ , por otro lado, satisfará la ecuación diferencial

$$\sin \theta \frac{d}{d\theta} \sin \theta \Theta'(\theta) + (\lambda \sin^2 \theta - m^2) \Theta(\theta) = 0$$

y ésta con la definición

$$-1 \leq \mu \equiv \cos \theta \leq 1 \quad (4.80)$$

se transforma en la ecuación de valores propios

$$\frac{d}{d\mu} \left[ (1 - \mu^2) \frac{dF(\mu)}{d\mu} \right] - \frac{m^2}{1 - \mu^2} F(\mu) + \lambda F(\mu) = 0. \quad (4.81)$$

**Ejercicio 4.3.** Justificar en detalle, usando (4.36), (4.41), (4.44) y (4.45), las ecuaciones (4.46), (4.48) y (4.50). ■

La solución de la ecuación (4.50) se simplifica si consideramos primero el caso permitido  $m = 0$ . Sustituyendo una solución propuesta por el método de Frobenius

$$F(\mu) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \mu^k \quad (4.82)$$

en (4.50) (con  $m = 0$ ) se llega a la relación de recurrencia

$$a_{k+2} = \frac{k(k+1) - \lambda}{(k+1)(k+2)} a_k. \quad (4.83)$$

El operador que actúa sobre  $F(\mu)$  en (4.50), con  $m = 0$ , es invariante frente al cambio  $\mu \rightarrow -\mu$ . La solución (4.51) puede ser, por lo tanto, una función *par* o *impar*. La suma en (4.51), sin embargo, debe ser *finita* pues si no, por (4.52),

$$\lim_{k \rightarrow \infty} a_{k+2} = \frac{k}{k+2} a_k \quad (4.84)$$

haría que la serie (4.51) divergiera tal y como diverge la serie  $\sum_{n \text{ (par o impar)}} n^{-1}$ . Por consiguiente, *debe existir un entero no negativo*  $l = 0, 1, 2, \dots$  tal que  $a_{l+2} = 0$ , o bien, de (4.52),

$$\mu = l(l+1). \quad (4.85)$$

El polinomio de orden  $l$  que satisface (4.50), con  $m = 0$ , se llama *polinomio de Legendre*  $P_l(\mu) \equiv F(\mu)$ , y puede representarse por la *fórmula de Rodrigues*

$$P_l(\mu) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{d\mu^l} (\mu^2 - 1)^l \quad (4.86)$$

donde el factor numérico asegura que  $P_l(\pm 1) = (\pm 1)^l$ .

**Ejercicio 4.4.** a) Usando la fórmula  $(d/dx)^n x^m = [m!/(m-n)!] x^{m-n}$ , demostrar que son equivalentes (4.55), (4.52) y (4.51), donde la suma va sólo hasta  $l$ . b) Encontrar los primeros cinco polinomios de Legendre. ■



La normalización de estos polinomios se determina usando (4.55), o sea

$$\int_0^\pi d\theta \sin \theta [P_l(\cos \theta)]^2 = \int_{-1}^1 d\mu [P_l(\mu)]^2 \quad (4.87)$$

$$= (2^l l!)^{-2} \int_{-1}^1 d\mu \left[ \frac{d^l}{d\mu^l} (\mu^2 - 1)^l \right] \quad (4.88)$$

$$\times \left[ \frac{d^l}{d\mu^l} (\mu^2 - 1)^l \right] \quad (4.89)$$

$$= \frac{(-1)^l}{(2^l l!)^2} \int_{-1}^1 d\mu (\mu^2 - 1)^l \frac{d^{2l}}{d\mu^{2l}} (\mu^2 - 1)^l \quad (4.90)$$

$$= \frac{(-1)^l}{(2^l l!)^2} \int_{-1}^1 d\mu (\mu^2 - 1)^l (2l)! = \frac{2}{2l+1} \quad (4.91)$$

donde en el antepenúltimo paso se integró por partes  $l$  veces y en el penúltimo se empleó la fórmula  $(d/dx)^n x^m = [m!/(m-n)!] x^{m-n}$ .

**Ejercicio 4.5.** Usando (4.55) demostrar que

$$\int_{-1}^1 d\mu P_l(\mu) P_{l'}(\mu) = 0, \quad l \neq l'. \quad (4.92) \quad \blacksquare$$

Por último, para el caso  $m \neq 0$  en (4.50), consideremos primero que  $m > 0$  y definamos

$$P_l^m(\mu) \equiv (1 - \mu^2)^{m/2} \frac{d^m}{d\mu^m} P_l(\mu) \quad (4.93)$$

$$= \frac{1}{2^l l!} (1 - \mu^2)^{m/2} \frac{d^{l+m}}{d\mu^{l+m}} (\mu^2 - 1)^l \quad (4.94)$$

donde en el último paso se usó (4.55). Estos polinomios, también de orden  $m + 2l - (l + m) = l$ , satisfacen (4.50) con  $\lambda = l(l+1)$ .

Estas son las *funciones asociadas de Legendre* y obedecen la regla de ortonormalidad dada por

$$\int_{-1}^1 d\mu P_l^m(\mu) P_l^m(\mu) = \frac{2}{2l+1} \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \delta_{ll'}. \quad (4.95)$$

Para  $m = 0$  ésta se reduce, como debiese, a (4.56) y (4.57). Nótese que  $m = 0, 1, 2, \dots, l$  únicamente, pues si  $m > l$ , (4.58) se nula.

**Ejercicio 4.6.** a) Verificar que (4.58) es solución de (4.55) con  $m \geq 0$ . b) Deducir (4.59). [*Sugerencia:* Derivar  $m$  veces (4.50), sin el término en  $m^2$ , y emplear (4.58).] ■

#### 4.5. Armónicos esféricos.

Aquí introducimos los llamados *armónicos esféricos* normalizados, que representan *toda* la parte angular en  $\theta$  y  $\phi$  de la solución (4.44), a saber

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} e^{im\phi} P_l^m(\cos \theta) \quad m \geq 0 \quad (4.96)$$

donde empleamos (4.47) y (4.59) en (4.44). Para  $m < 0$  usamos la convención de Condon y Shortley al definir

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = (-1)^m Y_{l,-m}^*(\theta, \phi) \quad m = -l, -l+1, \dots, -1. \quad (4.97)$$

Es fácil verificar de todo lo anterior de que, efectivamente,

$$\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin \theta Y_{lm}^*(\theta, \phi) Y_{l'm'}(\theta, \phi) = \delta_{ll'} \delta_{mm'}. \quad (4.98)$$

La *paridad* de los armónicos esféricos se deduce considerando el efecto que sobre ellos tiene la reflexión  $\mathbf{r} \mapsto -\mathbf{r}$  ( $r \mapsto r$ ,  $\phi \mapsto \phi + \pi$  y  $\theta \mapsto \pi - \theta$ , como podemos comprobar fácilmente en la figura 4.2). Ante esta transformación:

$$e^{im\phi} \mapsto e^{im(\phi+\pi)} = (-1)^m e^{im\phi}, \quad (4.99)$$

$$P_l^m(\cos \theta) \mapsto P_l^m(\cos[\pi - \theta]) = (-1)^{l+m} P_l^m(\cos \theta), \quad (4.100)$$

donde en la última igualdad empleamos (4.58) ante el cambio  $\mu \mapsto -\mu$ . Por consiguiente (4.60) revela que

$$Y_{lm}(\theta, \phi) \mapsto Y_{lm}(\pi - \theta, \pi + \phi) = (-1)^l Y_{lm}(\theta, \phi). \quad (4.101)$$

En consecuencia, la paridad del entero  $l$  determina si la función de onda es par o impar frente a la reflexión.

#### 4.6. El momento angular total

Hemos deducido que los posibles valores propios del cuadrado del operador de momento angular *orbital* y su componente  $z$ ,  $L^2$  y  $L_z$  respectivamente, son  $\hbar^2 l(l+1)$  y  $\hbar m$ . Aquí  $l$  es un *entero* no negativo y  $m$  un *entero* tal que  $-l \leq m \leq l$ . El apelativo *orbital* viene de las definiciones (4.40) de  $L_x$ ,  $L_y$  y  $L_z$  como operadores diferenciales *angulares*. Mostraremos a continuación que es posible *ampliar el sentido del momento angular*, exclusivamente en base al postulado de definir un operador vectorial  $\mathbf{J}$  cuyas componentes son hermitianas y obedecen las relaciones de conmutación

$$[J_x, J_y] = i\hbar J_z \quad \text{y cíclicamente en } x, y, z. \quad (4.102)$$

Es decir, postularemos relaciones de conmutación *idénticas* a las del momento angular orbital, ecuaciones (4.26) y (4.27). Buscamos el espectro  $\lambda$ ,  $m$  de los operadores  $J^2 \equiv J_x^2 + J_y^2 + J_z^2$  y  $J_z$  respectivamente. Para esto definimos los estados  $|\lambda m\rangle$  tales que

$$J^2 |\lambda m\rangle = \lambda \hbar^2 |\lambda m\rangle \quad (4.103)$$

$$J_z |\lambda m\rangle = m \hbar |\lambda m\rangle. \quad (4.104)$$

Como antes, tendremos que

$$[J^2, J_i] = 0 \quad i = x, y, z \quad (4.105)$$

ya que

$$\sum_k [J_k^2, J_i] = \sum_k \{J_k [J_k, J_i] + [J_k, J_i] J_k\} \quad (4.106)$$

$$= i\hbar \sum_{kj} \{\epsilon_{kij} J_k J_j + \epsilon_{kij} J_j J_k\} \quad (4.107)$$

$$= i\hbar \sum_{kj} (\epsilon_{kij} - \epsilon_{ijk}) J_k J_j = 0 \quad (4.108)$$

donde en el penúltimo paso hicimos el cambio de índices mudos  $k, j \longrightarrow j, k$ . Definiendo los operadores de *ascenso* y *descenso*,  $J_+$  y  $J_-$ , como

$$J_{\pm} \equiv J_x \pm iJ_y \quad (4.109)$$

tendremos por (4.67) que

$$[J^2, J_{\pm}] = 0. \quad (4.110)$$

Aplicando estos operadores a la primera ecuación en (4.66), queda

$$J_{\pm} J^2 |\lambda m\rangle = \lambda \hbar^2 J_{\pm} |\lambda m\rangle \quad (4.111)$$

$$J^2 (J_{\pm} |\lambda m\rangle) = \lambda \hbar^2 (J_{\pm} |\lambda m\rangle) \quad (4.112)$$

donde se utilizó (4.70). Antes de aplicar  $J_{\pm}$  a la segunda ecuación en (4.66), calculamos su conmutador con  $J_z$  usando (4.65) resulta que  $[J_z, J_{\pm}]$  vale

$$[J_z, J_{\pm}] = [J_z, J_x] \pm i[J_z, J_y] \quad (4.113)$$

$$= i\hbar J_y \mp i(i\hbar J_x) = \pm\hbar(J_x \pm iJ_y) = \pm\hbar J_{\pm}. \quad (4.114)$$

Ahora usamos este resultado para escribir

$$J_{\pm} J_z |\lambda m\rangle = m\hbar J_{\pm} |\lambda m\rangle \quad (4.115)$$

y (4.72) para deducir que

$$J_z (J_{\pm} |\lambda m\rangle) = (m \pm 1)\hbar (J_{\pm} |\lambda m\rangle) \quad (4.116)$$

por lo que se justifica el nombre de operadores de ascenso a  $J_+$  y de descenso a  $J_-$ . Formemos ahora la ecuación

$$(J^2 - J_z^2) |\lambda m\rangle = (\lambda - m^2) \hbar^2 |\lambda m\rangle. \quad (4.117)$$

El operador en el miembro izquierdo, siendo  $J_x^2 + J_y^2$ , debe tener valores propios no negativos. Por lo tanto,

$$\lambda - m^2 \geq 0 \Rightarrow -\sqrt{\lambda} \leq m \leq \sqrt{\lambda}. \quad (4.118)$$

Sea  $j$  el valor propio máximo del conjunto de valores  $m$ , es decir,

$$j \equiv \text{máx}\{m\} \quad J_+ |\lambda j\rangle = 0 \quad \text{y} \quad J_- J_+ |\lambda j\rangle = 0. \quad (4.119)$$

Esta última ecuación, por (4.69), es en realidad

$$(J_x - iJ_y)(J_x + iJ_y) |\lambda j\rangle = 0 \quad (4.120)$$

$$\{J_x^2 + J_y^2 + i[J_x, J_y]\} |\lambda j\rangle = 0 \quad (4.121)$$

$$(J^2 - J_z^2 - \hbar J_z) |\lambda j\rangle = \hbar^2 (\lambda - j^2 - j) |\lambda j\rangle = 0 \quad (4.122)$$

o sea,

$$\lambda - j^2 - j = 0 \Rightarrow \lambda = j(j+1). \quad (4.123)$$

Sea ahora  $s$  el valor propio *mínimo* del conjunto de valores  $m$ . Puede entonces mostrarse de inmediato que

$$s = \text{mín}\{m\} \quad \text{o bien} \quad J_- |\lambda s\rangle = 0 \Rightarrow s = -j. \quad (4.124)$$

Por consiguiente, el rango de valores de  $m$  es

$$m = j, j-1, \dots, -(j-1), -j. \quad (4.125)$$

Por lo tanto, si aplicamos  $2j$  veces  $J_-$  a  $|\lambda j\rangle$ , generaremos *todas* las funciones propias de  $J_z$ . Es decir,  $2j = n$  un entero no negativo. Concluimos pues que los posibles valores de  $j$  son

$$j = n/2 = 0, 1/2, 1, 3/2, 2, \dots \quad (4.126)$$

que incluyen ahora, además de los valores *enteros*, también los *semienteros*. Esto significa que el momento angular  $\mathbf{J}$ , llamado

*total*, es más general que el anterior, llamado momento angular *orbital*  $\mathbf{L}$ , en el sentido de que incluye el espectro del anterior más un nuevo tipo de momento angular, llamado *espín* (o momento angular intrínseco).

**Ejercicio 4.7.** Justificar detalladamente la conclusión de que  $-j$  es el valor propio mínimo de  $m$ , es decir, la ecuación (4.80). ■

Para complementar el resultado (4.66), deduzcamos ahora los elementos de matriz de los operadores de ascenso y descenso  $J_{\pm}$  y, por consiguiente, de los operadores  $J_x$  y  $J_y$ . Deseamos calcular las constantes  $\alpha_{\pm}$  en

$$\langle j'm' | J_{\pm} | jm \rangle \equiv \alpha_{\pm} \delta_{j'j} \delta_{m', m \pm 1}. \quad (4.127)$$

Notemos primero que, como consecuencia de la hermiticidad de las tres componentes cartesianas del momento angular total  $\mathbf{J}$ ,  $J_i^{\dagger} = J_i$  ( $i = x, y, z$ ), tendremos

$$J_{\pm}^{\dagger} = J_{\mp} \quad (4.128)$$

lo que significa que

$$\langle j'm' | J_{\pm} | jm \rangle = \langle jm | J_{\mp} | j'm' \rangle^*. \quad (4.129)$$

Ahora, como

$$J_{\pm} J_{\mp} = (J_x \pm iJ_y)(J_x \mp iJ_y) = J^2 - J_z^2 \pm \hbar J_z \quad (4.130)$$

tenemos que

$$\langle jm | J_{\pm} J_{\mp} | jm \rangle = \sum_{m'=-j}^j \langle jm | J_{\pm} | j'm' \rangle \langle j'm' | J_{\mp} | jm \rangle \quad (4.131)$$

donde en el miembro derecho insertamos, entre los operadores  $J_{\pm}$  y  $J_{\mp}$ , un conjunto completo de estados  $|j'm'\rangle$  para una  $j$  dada. La ecuación (4.87), sin embargo, no es más que

$$\hbar^2[j(j+1) - m(m \mp 1)] = |\langle jm \mp 1 | J_{\mp} | jm \rangle|^2 \quad (4.132)$$

donde usamos (4.86) y el hecho que la suma sobre  $m'$  no contiene más que un solo término. Comparando (4.88) con (4.83) se tiene finalmente que

$$\alpha_{\pm} \equiv \langle jm \pm 1 | J_{\pm} | jm \rangle = \hbar \sqrt{(j \mp m)(j \pm m + 1)} \quad (4.133)$$

o bien,

$$J_{\pm} | jm \rangle = \hbar \sqrt{(j \mp m)(j \pm m + 1)} | jm \pm 1 \rangle. \quad (4.134)$$

#### 4.7. Espín como un momento angular intrínseco

Para explicar la llamada *estructura fina* de los espectros atómicos, Goudsmit y Uhlenbeck postularon en 1925 que el electrón posee un momento angular propio (o *intrínseco*), aparte de su momento angular *orbital*, y que éste corresponde a un operador  $\mathbf{S}$  tal que  $S^2$  tiene un valor propio  $S(S + 1)$  con  $S = 1/2$  (en unidades de  $\hbar$ ), de modo que  $S^2$  tiene valor propio  $3/4$ . Para  $j = 1/2$  las matrices que representan a  $J_{\pm}$  serán, por (4.89),

$$J_+ = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.135)$$

$$J_- = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.136)$$

donde los renglones corresponden a  $m' = 1/2, -1/2$ , y las columnas a  $m = 1/2, -1/2$ , respectivamente. De aquí podemos determinar las matrices  $S_i \equiv J_i/\hbar$  ( $i = x, y, z$ ), ya que  $J_x = (J_+ + J_-)/2$  y  $J_y = (J_+ - J_-)/2i$ . Estas son

$$S_x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \equiv \frac{1}{2} \sigma_x \quad (4.137)$$

$$S_y = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \equiv \frac{1}{2} \sigma_y \quad (4.138)$$

$$S_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \equiv \frac{1}{2} \sigma_z \quad (4.139)$$

donde  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$  y  $\sigma_z$  son las llamadas *matrices de Pauli*. Fácilmente se verifica que su conmutador es

$$[\sigma_i, \sigma_j] = 2i\sigma_k \quad i, j, k \text{ permutación cíclica de } 1, 2, 3 \quad (4.140)$$

a la vez que su *anticonmutador* es

$$\{\sigma_i, \sigma_j\} \equiv \sigma_i\sigma_j + \sigma_j\sigma_i = 2\delta_{ij}. \quad (4.141)$$

**Ejercicio 4.8.** Construir las funciones propias  $|jm\rangle$ , correspondientes al espín, como

$$|1/2 \ 1/2\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \equiv \chi_+, \quad |1/2 \ -1/2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \equiv \chi_-$$

y demostrar que  $\langle jm | jm' \rangle = \delta_{mm'}$ . ■

La introducción del espín en la ecuación de Schrödinger fue hecha *ad hoc* y sólo encontró su justificación en la teoría relativista del electrón propuesta por Dirac. [Ver, sin embargo, Galindo y Sánchez del Río, *Am. J. Phys.* (1960)].





## MOVIMIENTO ESFÉRICAMENTE SIMÉTRICO

### 5.1. Introducción

En este capítulo consideraremos diversos ejemplos del movimiento tridimensional cuántico de una partícula de masa  $m$  en un potencial central  $V(\mathbf{r}) = V(r)$ , es decir, *movimiento esféricamente simétrico*. Antes de hacerlo, haremos notar que el problema se reduce matemáticamente a uno en *una dimensión*. La ecuación de Schrödinger en este caso es (4.36), y en coordenadas esféricas,  $\mathbf{r} = (r, \theta, \phi)$ , las funciones propias en general serán de la forma (4.44):

$$\psi(\mathbf{r}) = R(r)Y(\theta, \phi) \quad (5.1)$$

donde la parte angular  $Y(\theta, \phi)$  es función propia del operador de momento angular orbital  $L^2$ , dado en la ecuación (4.45), con el valor propio  $\hbar^2\lambda = \hbar^2l(l+1)$ ,  $l = 0, 1, 2, \dots$ , como fue establecido en (4.54). La forma de  $Y(\theta, \phi)$  es universal y está dada por (4.60) y (4.61). Si cancelamos en ambos miembros la parte angular, la ecuación dinámica (4.36) se reducirá a la ecuación unidimensional (llamada *radial*):

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] + V(r) \right\} R_l(r) = E_l R_l(r). \quad (5.2)$$

Si definimos la función

$$u_l(r) \equiv r R_l(r) \quad (5.3)$$

encontramos que (5.2) se vuelve

$$-\frac{\hbar^2}{2m}u_l''(r) + \left[ V(r) + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u_l(r) = E_l u_l(r) \quad (5.4)$$

es decir, desaparece la primera derivada y tenemos la ecuación de Schrödinger de una partícula de masa  $m$  moviéndose en el potencial unidimensional efectivo

$$V_{el}(r) \equiv V(r) + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2}. \quad (5.5)$$

La única salvedad es que, puesto que  $R_l(r) < \infty$  para toda  $r \geq 0$ , la (5.3) impone que

$$u_l(0) = 0. \quad (5.6)$$

Esta condición fue satisfecha en todos los casos estudiados por los estados de paridad *impar*, pero *no* por los de paridad *par*.

Todo esto es válido *cualquiera* que sea la forma del potencial central  $V(r)$  en que se mueve la partícula. Veremos a continuación (casi todos) los casos solubles actualmente conocidos.

## 5.2. Partícula libre y en pozos esféricos

Si  $V(r) = 0$ , se trata de una partícula *libre*. La ecuación de Schrödinger es entonces la ecuación (clásica) de Helmholtz

$$(\nabla^2 + k^2)\psi(\mathbf{r}) = 0. \quad (5.7)$$

con  $E = \hbar^2 k^2 / 2m$ , la energía cinética pura. Denotamos la función radial en (5.2) por

$$R_l(r) \equiv f_l(\rho) \quad \text{donde } \rho \equiv kr. \quad (5.8)$$

La ecuación (5.4) se reduce entonces a la forma *adimensional*

$$\left[ \frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{d}{d\rho} + 1 - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] f_l(\rho) = 0. \quad (5.9)$$

Esta es la ecuación esférica de Bessel (véase apéndice D), con soluciones *regular*  $j_l(\rho)$  e *irregular*  $n_l(\rho)$  dadas por

$$\begin{aligned} j_l(\rho) &= \sqrt{\frac{\pi}{2\rho}} J_{l+1/2}(\rho) \\ n_l(\rho) &= (-1)^l \sqrt{\frac{\pi}{2\rho}} J_{-l-1/2}(\rho). \end{aligned} \quad (5.10)$$

La función de Bessel  $J_\nu(z)$  tiene la bien conocida definición como la serie (D.3):

$$J_\nu(z) \equiv \sum_{s=0}^{\infty} \frac{(-1)^s (z/2)^{\nu+2s}}{\Gamma(s+1)\Gamma(s+\nu+1)} \quad (5.11)$$

en que tanto  $\nu$  y  $z$  pueden ser complejas. Es fácil ver de (5.11) que el comportamiento de las soluciones en (5.10) para argumento pequeño ( $\rho \ll 1$ ) es:

$$j_l(\rho) = \frac{\rho^l}{(2l+1)!!} \left[ 1 - \frac{\rho^2}{2(2l+3)} + \mathcal{O}(\rho^4) \right] \quad (5.12)$$

$$n_l(\rho) = \frac{(2l+1)!!}{(2l+1)} \frac{1}{\rho^{l+1}} \left[ 1 + \frac{\rho^2}{2(2l+1)} + \mathcal{O}(\rho^4) \right] \quad (5.13)$$

con  $(2l+1)!! \equiv 1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2l+1)$ . Claramente se ve que  $n_l(\rho)$  *diverge* en  $\rho = 0$ ; de aquí el apelativo de *irregular*. Para valores asintóticamente grandes ( $\rho \gg l(l+1)$ ), aparece el comportamiento oscilatorio amortiguado siguiente

$$j_l(\rho) \simeq \frac{1}{\rho} \sin(\rho - l\pi/2) \quad (5.14)$$

$$n_l(\rho) \simeq \frac{1}{\rho} \cos(\rho - l\pi/2). \quad (5.15)$$

**Ejercicio 5.1.** a) Para un potencial  $V(r) = r^2$  esbozar el potencial efectivo (5.5), para  $l = 0, 2$  y  $5$ . b) Resolver la ecuación (5.7) y demostrar que la solución es  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ . (*Sugerencia:* Usar coordenadas cartesianas y separar variables.) ■

Es bien conocido que la solución más general de la ecuación de Helmholtz (5.7) es la *onda plana*

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \quad (5.16)$$

Restringiéndonos a comportamientos regulares en  $r = 0$  y notando que por simetría axial no hay dependencia en el ángulo azimutal  $\phi$ , la ecuación (5.16) tendrá la descomposición general

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \sum_{l'=0}^{\infty} C_{l'} j_{l'}(kr) P_{l'}(\cos \theta) \quad (5.17)$$

por (4.60), donde  $\theta$  es el ángulo entre  $\mathbf{r}$  y el eje  $z$  y la constante  $C_{l'}$  debe aún determinarse. Si  $\mu = \cos \theta$ , multiplicando (5.17) por  $P_l(\mu)$ , integrando sobre  $\mu$  y usando (4.57), obtenemos

$$\int_{-1}^1 d\mu e^{ikr\mu} P_l(\mu) = \frac{2}{(2l+1)} C_l j_l(kr). \quad (5.18)$$

El miembro izquierdo, integrando por partes, es

$$\begin{aligned} & \frac{1}{ikr} \left[ e^{ikr\mu} P_l(\mu) \right]_{-1}^1 \\ & - \left( \frac{1}{ikr} \right)^2 \left\{ \left[ e^{ikr\mu} P_l'(\mu) \right]_{-1}^1 - \int_{-1}^1 d\mu e^{ikr\mu} P_l''(\mu) \right\}. \end{aligned}$$

Además usando (4.55), la identidad  $P_l(\pm 1) = (\pm 1)^l$ , la condición  $kr \gg 1$  en el miembro izquierdo y (5.14) en el miembro derecho, de (5.18) obtenemos

$$\begin{aligned} \frac{1}{ikr} \left[ e^{ikr} - (-1)^l e^{-ikr} \right] &= \frac{2i^l}{kr} \sin(kr - l\pi/2) \\ &= \frac{2C_l}{(2l+1)} \frac{\sin(kr - l\pi/2)}{kr} \end{aligned} \quad (5.19)$$

de modo que  $C_l = i^l(2l+1)$ . Tenemos, pues, el resultado

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) j_l(kr) P_l(\cos \theta). \quad (5.20)$$

Este servirá, posteriormente, para describir una partícula proyectil en el proceso de dispersión por un potencial central. Consideremos ahora una partícula de masa  $m$  en una *caja esférica impenetrable*, es decir, en el potencial

$$V(r) = \begin{cases} 0 & r < a \\ +\infty & r > a \end{cases} \quad (5.21)$$

donde  $a$  es el radio del pozo esférico. La ecuación radial para  $r < a$  será

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} R(r) + k^2 R(r) = 0 \quad k^2 \equiv \frac{2mE}{\hbar^2}. \quad (5.22)$$

Si en vez del cambio de variable dado en (5.3), intentamos

$$R(r) \equiv \frac{1}{\sqrt{r}} u(r) \quad (5.23)$$

entonces (5.23) se reduce a

$$u''(r) + \frac{1}{r} u'(r) + \left[ k^2 - \frac{(l + \frac{1}{2})^2}{r^2} \right] u(r) = 0. \quad (5.24)$$

Esta es la ecuación diferencial de Bessel (D.11) para  $\nu = l + 1/2$  y  $x = kr$ . La solución regular en el origen será

$$u(r) = J_{l+1/2}(kr) \equiv \sqrt{\frac{2kr}{\pi}} j_l(kr) \quad (5.25)$$

donde  $j_l(x)$  son las llamadas funciones *esféricas* de Bessel. La condición a la frontera  $R(a) = 0$  exigida por (5.22) nos dará

$$J_{l+1/2} \left( \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} a \right) = 0. \quad (5.26)$$

Para cada valor de  $l$  ésta es una ecuación trascendente, con un número infinito pero numerable de valores propios *discretos*  $E$ . Es decir, sólo ciertos valores de  $E$ , relacionados con los ceros de

la función de Bessel correspondiente, serán permitidos. El caso particular  $l = 0$  es muy directo, pues

$$J_{1/2}(ka) \equiv \sqrt{\frac{2ka}{\pi}} j_0(kr) = \sqrt{\frac{2ka}{\pi}} \sin(ka) = 0 \quad (5.27)$$

implica que sólo los valores  $ka = n\pi$  ( $n = 1, 2, \dots$ ) se verifican. Por lo tanto, las energías posibles para la partícula son

$$E_{n0} = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2ma^2} \quad l = 0. \quad (5.28)$$

**Ejercicio 5.2.** Esbozar los primeros doce niveles de energía del pozo esférico impenetrable de radio  $a$ , en unidades de  $\hbar^2 \pi^2 / 2ma^2$ , indicando el valor de  $l$  y la degeneración asociada a cada nivel. ■

Si el pozo esférico de potencial en que se halla la partícula *no* es impenetrable, la solución ya no es *analítica*, pero puede encontrarse *gráficamente*. Tendremos ahora

$$V(r) = \begin{cases} -V_0 & r < a \quad (\text{región I}) \\ 0 & r > a \quad (\text{región II}) \end{cases} \quad (5.29)$$

o sea, la profundidad del pozo es finita. Consideremos únicamente el espectro para  $l = 0$ . La ecuación (5.4) será entonces

$$u_I''(r) + \frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - |E|) u_I(r) = 0 \quad (\text{región I}) \quad (5.30)$$

$$u_{II}''(r) - \frac{2m}{\hbar^2} |E| u_{II}(r) = 0 \quad (\text{región II}) \quad (5.31)$$

donde buscamos soluciones con energías *negativas*,  $E = -|E|$ . Las soluciones respectivas son

$$u_I(r) = A \sin(Kr) + B \cos(Kr) \quad (5.32)$$

$$u_{II}(r) = C e^{-kr} + D e^{kr} \quad (5.33)$$

con

$$K^2 \equiv \frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - |E|) \geq 0 \quad k^2 \equiv \frac{2m}{\hbar^2} |E| \quad B = D = 0.$$

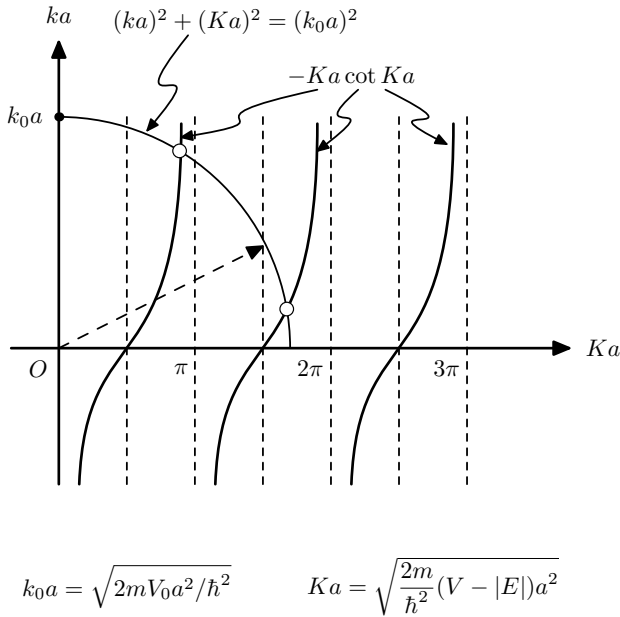


Figura 5.1

Aquí se usó la condición de *finitud* de la función de onda,  $R(r) < \infty$ , que exige que tanto  $B$  como  $D$  se anulen. La *continuidad* de la solución  $u(r)$  y de su primera derivada  $u'(r)$  permiten escribir, por ejemplo,

$$\left. \frac{u'_I(r)}{u_I(r)} \right|_{r=a} = \left. \frac{u'_{II}(r)}{u_{II}(r)} \right|_{r=a} \quad (5.34)$$

o sea

$$-K \cot Ka = k. \quad (5.35)$$

Esta ecuación trascendente dará los valores discretos de energía negativa permitidos, asociados a  $l = 0$  solamente. La figura 5.1 ilustra la solución gráfica de (5.34) para el caso particular de un pozo con características tales que liga *dos* niveles (círculos abiertos). De la gráfica también está claro que el pozo (5.30),



para  $l = 0$ , liga  $n$  estados si y sólo si

$$(n - \frac{1}{2})\pi \leq \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} V_0 a^2} \leq (n + \frac{1}{2})\pi \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (5.36)$$

Notamos además que si  $V_0 a^2 \rightarrow \infty$ ,  $n$  sólo puede ser  $\infty$ , recuperando así el resultado del pozo impenetrable antes analizado. Finalmente, vemos que si

$$V_0 a^2 < \frac{\pi^2 \hbar^2}{8m} \quad (5.37)$$

*no habrá estado ligado alguno*. Esto contrasta con el resultado en el caso unidimensional dado en (2.17) donde para toda  $V_0 a^2 > 0$  hay un nivel ligado; la razón es clara: la condición (5.6).

**Ejercicio 5.3.** Utilizando (5.35), demostrar que el potencial central  $V(\mathbf{r}) = -\alpha\delta(\mathbf{r})$ ,  $\alpha > 0$ , tiene un número infinito de niveles ligados. [*Sugerencia:* Represente la delta de Dirac  $\delta(\mathbf{r})$  por un pozo esférico en el límite apropiado.] ■

**Ejercicio 5.4.** Consultar la Ref. [12] y discutir detalladamente (con fórmulas y gráficas) la obtención de *todos* los niveles del pozo finito tridimensional. ■

### 5.3. El átomo de hidrógeno

El espectro del átomo de hidrógeno se describe razonablemente por el espectro de una partícula de masa reducida  $\mu$ , dada por la ecuación (4.6), en que  $m_1$  es la masa del electrón y  $m_2$  la masa del protón nuclear en un potencial central  $V(r) = -Ze^2/r$ , con  $Z = 1$ . La ecuación radial (5.2) es entonces

$$R''(r) + \frac{2}{r}R'(r) + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[ E + \frac{Ze^2}{r} - \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \right] R(r) = 0. \quad (5.38)$$

Como ahora sólo interesan los niveles de energía negativos, escribimos  $E = -|E|$  y definimos la *longitud adimensional*

$$\rho \equiv \frac{r}{\hbar} \sqrt{2\mu|E|}. \quad (5.39)$$

En términos de ésta, la ecuación (5.37) se vuelve

$$R''(\rho) + \frac{2}{\rho}R'(\rho) + \left[ \frac{\lambda}{\rho} - \frac{1}{4} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] R(\rho) = 0 \quad (5.40)$$

$$\lambda \equiv \frac{Ze^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\mu}{2|E|}}.$$

Cuando  $\rho \rightarrow \infty$ , esta ecuación se simplifica a

$$R''(\rho) - \frac{1}{4}R(\rho) = 0 \quad (5.41)$$

cuya solución es  $e^{-\rho/2}$ . Cuando  $\rho \rightarrow 0$ , tendremos

$$R''(\rho) + \frac{2}{\rho}R'(\rho) - \frac{l(l+1)}{\rho^2}R(\rho) = 0$$

con solución  $\rho^s$ , donde  $s$  es  $l$ , o  $-(l+1)$ . Esta última posibilidad se descarta pues llevaría a una divergencia en el origen, cuando es necesario que  $R(0) < \infty$ . Escribimos pues la solución como

$$R(\rho) \equiv \rho^l e^{-\rho/2} h(\rho) \quad (5.42)$$

al sustituirse en (5.39), la función  $h(\rho)$  es la solución de

$$h''(\rho) + \left( \frac{2l+2}{\rho} - 1 \right) h'(\rho) + \frac{\lambda - 1 - l}{\rho} h(\rho) = 0. \quad (5.43)$$

El *método de Frobenius* consiste en proponer la serie

$$h(\rho) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \rho^n \quad (5.44)$$

como una solución. Entonces, (5.42) se reduce a

$$\sum_{n=0}^{\infty} \left[ n(n-1)a_n \rho^{n-2} + na_n \rho^{n-1} \left( \frac{2l+2}{\rho} - 1 \right) + (\lambda - 1 - l)a_n \rho^{n-1} \right] = 0 \quad (5.45)$$

o, tomando  $n-2 = m-1$  y llamando al índice mudo  $m$  de nuevo  $n$

$$\sum_{n=0}^{\infty} \{ (n+1) [na_{n+1} + (2l+2)a_{n+1}] + (\lambda - 1 - l - n)a_n \} \rho^{n-1} = 0. \quad (5.46)$$

Esto lleva de inmediato a la *relación de recurrencia*

$$\frac{a_{n+1}}{a_n} = \frac{n+l+1-\lambda}{(n+1)(n+2l+2)} \xrightarrow{n \gg 1} \frac{1}{n} \quad (5.47)$$

para los coeficientes  $a_n$  de la serie original (5.43). Notamos, sin embargo, que para  $n \gg 1$ , (5.46) se reduce a  $1/n$ , que es precisamente la relación entre los coeficientes  $c_k = (k!)^{-1}$  del desarrollo de Taylor de la función  $e^\rho$ , ya que

$$e^\rho = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\rho^k}{k!} \quad \frac{c_{k+1}}{c_k} = \frac{k!}{(k+1)!} = \frac{1}{k+1} \xrightarrow{k \gg 1} \frac{1}{k}. \quad (5.48)$$

De permitirse esto, el comportamiento de la solución radial (5.41) divergiría como  $e^{+\rho/2}$  cuando  $\rho \rightarrow \infty$ . Por lo tanto, la finitud de la función de onda exige que exista un entero no negativo, digamos  $n_r$ , tal que  $a_{n_r+1} = 0$ , de modo que por (5.46) la serie (5.43) *se corte* (y sea en realidad un *polinomio de orden*  $n_r$ ). Esto hace que

$$\lambda = n_r + l + 1 \equiv n \geq l + 1 = 1, 2, \dots \quad (5.49)$$

donde  $n$  es otro entero, pero positivo definido. Por la ecuación (5.39), la energía será

$$E = -|E| = -\frac{Ze^2}{2a_0 n^2} \quad a_0 \equiv \frac{\hbar^2}{\mu Ze^2} \quad n = 1, 2, \dots \quad (5.50a)$$

$$R(\rho) = \rho^l e^{-\rho/2} \sum_{i=0}^{n_r} a_i \rho^i \quad n_r = n - l - 1 \quad (5.50b)$$

y claramente existe la posibilidad de tener *varias* funciones radiales distintas asociadas a la misma energía. Para una  $n$  dada, la *degeneración* del nivel de energía (5.49) será

$$g(n) = 2 \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 2[n(n-1) + n] = 2n^2. \quad (5.51)$$

Aquí,  $(2l+1)$  es el número de valores que toma el índice  $m = -l, -l+1, \dots, +l$  del armónico esférico (4.60) y (4.61) en la solución general (4.44). La suma va desde  $l=0$  hasta el valor máximo  $l=n-1$ , por (5.48). El factor global 2 toma en cuenta las dos posibles orientaciones del espín del electrón, en cada estado orbital. Para construir las funciones propias radiales es preciso obtener una expresión adecuada para los coeficientes  $a_n$  de la serie (5.43), que ahora es un polinomio de orden  $n_r$ . La ecuación (5.46) nos permite escribir

$$a_{k+1} = (-1)^{k+1} \frac{n - (k+l+1)}{(k+1)(k+2l+2)} \times \frac{n - (k+l)}{k(k+2l+1)} \cdots \frac{n - (l+1)}{1 \cdot (2l+2)} a_0. \quad (5.52)$$

Los polinomios correspondientes de orden  $n_r = n - l - 1$

$$h(\rho) \equiv L_{n-l-1}^{(2l+1)}(\rho) \quad (5.53)$$

son los llamados *polinomios asociados de Laguerre*.

**Ejercicio 5.5.** a) Esbozar los niveles del átomo de hidrógeno ( $Z=1$ ), en unidades de  $e^4\mu/2\hbar^2$ , indicando como *renglones* los valores de  $n = 1, 2, \dots$ , como *columnas* los de  $l = 0, 1, 2, \dots$  y como *diagonales* los de  $n_r = 0, 1, 2, \dots$  b) Esbozar la función radial  $R(\rho)$  en (5.49b) para los estados  $(n, l) = (1, 0), (2, 0), (2, 1)$  y  $(3, 2)$ . ■

Como alternativa al método de solución arriba expuesto consideremos la *ecuación diferencial hipergeométrica*. Para ello, redefinamos  $R(r)$  en (5.37) como

$$R(r) = \frac{w(r)}{r}. \quad (5.54)$$

Sustituyendo, obtenemos

$$w''(r) + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[ E + \frac{Ze^2}{r} - \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \right] w(r) = 0. \quad (5.55)$$

Limitándonos a  $E = -|E|$  y eliminando las variables con dimensión mediante

$$k \equiv \frac{1}{\hbar} \sqrt{2\mu|E|} \quad x \equiv 2kr \quad (5.56)$$

la ecuación (5.54) se simplifica a

$$\left[ \frac{d^2}{dx^2} - \frac{l(l+1)}{x^2} + \frac{\lambda}{x} - \frac{1}{4} \right] w_l(x) = 0 \quad (5.57)$$

donde  $\lambda$  se definió en (5.39) y el subíndice  $l$  caracteriza el momento angular orbital de la solución. Para  $x \gg 1$  la solución aceptable de (5.56) es  $e^{-x/2}$ , en tanto que para  $x \ll 1$  sólo tenemos  $x^{l+1}$  como solución posible. Por lo tanto, definimos una nueva función  $u_l(x)$  como sigue

$$w_l(x) \equiv x^{l+1} e^{-x/2} u_l(x) \quad (5.58)$$

que satisface la ecuación

$$\left[ x \frac{d^2}{dx^2} + (2l+2-x) \frac{d}{dx} - (l+1-\lambda) \right] u_l(x) = 0. \quad (5.59)$$

Esta es la ecuación diferencial hipergeométrica confluyente (véase apéndice B), cuya solución regular en  $x = 0$  es

$$u_l(x) = M(l+1-\lambda, 2l+2, x) \xrightarrow{x \gg 1} \frac{e^x}{x^{l+1+\lambda}}. \quad (5.60)$$

La divergencia exponencial de ésta cuando  $x \rightarrow \infty$  haría, por (5.57), que la función radial divergiera como  $e^{x/2}$ , *a menos que* la función  $M$ , dada en (B.8), se *corte* como un polinomio de orden  $n_r$ . Esto se consigue si el primer índice de la función  $M$  es un entero no negativo

$$l+1-\lambda = -n_r \quad (5.61)$$

(véase el apéndice B). Usando la definición de  $\lambda$  dada en (5.39) se obtiene de inmediato la fórmula de Bohr, ecuación (5.49), como antes.

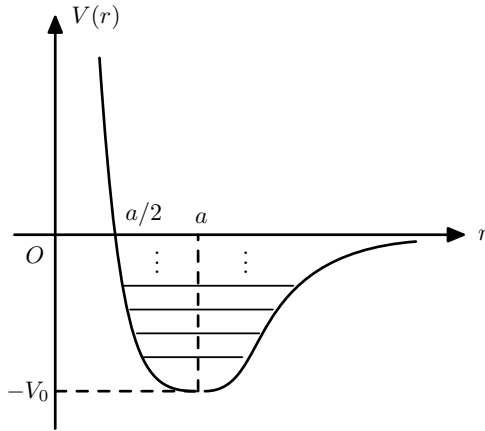


Figura 5.2

#### 5.4. El potencial de Fues

Una generalización del potencial de Coulomb que tiene utilidad como modelo de una interacción entre moléculas y que resulta analíticamente soluble es el *potencial de Fues* dado por

$$V(r) = V_0 \left[ \frac{a^2}{r^2} - \frac{2a}{r} \right] \quad V_0, a > 0 \quad (5.62)$$

que aparece graficado en la figura 5.2. Notamos que este potencial agrega una corrección positiva a la repulsión centrífuga de la ecuación (5.37) del átomo de hidrógeno, considerado como el potencial entre dos moléculas de masa  $m_1$  y  $m_2$ , haciendo que la masa efectiva  $m$  venga dada por

$$m \equiv \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Definiendo la longitud  $\rho$ , la energía  $\lambda$  y la cantidad  $\gamma^2$  (adimensionales todas ellas) como

$$\rho \equiv \frac{r}{a} \quad \lambda \equiv \frac{2ma^2}{\hbar^2} E \quad \gamma^2 \equiv \frac{2ma^2}{\hbar^2} V_0 > 0 \quad (5.63)$$

y si la función de onda es  $\psi(\mathbf{r}) = u(r) Y(\theta, \phi)/r$ , tendremos que la ecuación radial se reduce a

$$u_l''(\rho) + \left[ \lambda + \frac{2\gamma^2}{\rho} - \frac{\gamma^2 + l(l+1)}{\rho^2} \right] u_l(\rho) = 0 \quad (5.64)$$

donde caracterizamos con el índice  $l$  a las soluciones. El comportamiento asintótico y cerca del origen será entonces, respectivamente,

$$\rho \gg 1 : u'' + \lambda u = 0 \Rightarrow u \simeq e^{\pm i\sqrt{\lambda}\rho} \quad (5.65)$$

$$\rho \ll 1 : u'' - \frac{\gamma^2 + l(l+1)}{\rho^2} u = 0 \Rightarrow u \simeq \rho^\mu \quad (5.66)$$

con  $\mu = (1/2) \pm \sqrt{\gamma^2 + (l+1/2)^2}$ . Se descartó la raíz  $\mu$  con signo negativo para evitar una singularidad en  $\rho = 0$ , para  $\gamma^2$  y/o  $l$  suficientemente grandes. Tenemos pues que

$$u_l(\rho) \equiv \rho^\mu e^{i\sqrt{\lambda}\rho} v_l(\rho) \quad (5.67)$$

y encontramos que la función  $v_l(\rho)$  satisface

$$\rho v_l''(\rho) + (2\mu + 2i\sqrt{\lambda}\rho) v_l'(\rho) + (2\mu i\sqrt{\lambda} + 2\gamma^2) v_l(\rho) = 0 \quad (5.68)$$

o bien, en términos de la nueva variable  $z \equiv -2i\sqrt{\lambda}\rho$

$$z v_l''(z) + (2\mu - z) v_l'(z) - \left( \mu - \frac{i\gamma^2}{\sqrt{\lambda}} \right) v_l(z) = 0. \quad (5.69)$$

Esta es la ecuación diferencial (de Kummer) llamada *hipergeométrica confluyente* en el apéndice B; su solución regular en el origen de coordenadas es

$$v_l(\rho) = M(\mu - i\gamma^2/\sqrt{\lambda}, 2\mu; -2i\sqrt{\lambda}\rho). \quad (5.70)$$

Para estados *ligados*,  $E < 0$  y, de (5.62),  $\lambda < 0$ ; en consecuencia  $\sqrt{\lambda} = i\beta$ , con  $\beta$  real. La solución radial (5.65) será entonces

$$u_l(\rho) = \rho^\mu e^{-\beta\rho} M(\mu - \gamma^2/\beta, 2\mu; 2\beta\rho). \quad (5.71)$$

Pero por el apéndice B, la función  $M$  diverge como  $e^{2\beta\rho}/\rho^{\mu+\gamma^2/\beta}$  cuando  $\rho \rightarrow \infty$ , lo que hace que (5.69) diverga allí como  $e^{\beta\rho}/\rho^{\gamma^2/\beta}$ , a menos que

$$\mu - \frac{\gamma^2}{\beta} = -n \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (5.72)$$

Esto reduce  $M$  a un polinomio de orden  $n$  e implica, por (5.62), que las energías negativas permitidas sean únicamente

$$E_{n,l} = -\frac{\hbar^2\gamma^4}{2ma^2} \left[ n + \frac{1}{2} + \sqrt{\gamma^2 + \left(l + \frac{1}{2}\right)^2} \right]^{-2}$$

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

Si el potencial (5.61) es muy profundo y/o ancho, entonces  $\gamma \gg 1$  y (5.71) por desarrollo binomial se transforma en

$$E_{n,l} \xrightarrow{\gamma \gg 1} V_0 \left[ -1 + \frac{2}{\gamma} \left(n + \frac{1}{2}\right) + \frac{1}{\gamma^2} \left(l + \frac{1}{2}\right)^2 - \frac{3}{\gamma^2} \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 - \frac{3}{\gamma^3} \left(n + \frac{1}{2}\right) \left(l + \frac{1}{2}\right)^2 + \dots \right].$$

**Ejercicio 5.6.** a) Para recuperar la fórmula de Bohr (5.49) de (5.71), ¿qué límites deben tomarse en el potencial de Fues (5.61)? b) Comprobar la serie (5.72). [*Sugerencia:* Usar  $\lim_{\epsilon \rightarrow 0} (1 + \epsilon)^{-2} = 1 - 2\epsilon + 3\epsilon^2 - 4\epsilon^3 + \dots$ .] ■

Notando que

$$V(\rho) \equiv V_0 \left( \frac{1}{\rho^2} - \frac{2}{\rho} \right) \xrightarrow{\rho=1+\epsilon \rightarrow 0^+} V_0 [-1 + \epsilon^2 + \dots]$$

$$= -V_0 + \frac{V_0}{a^2} (r - a)^2 + \dots \quad (5.73)$$

se sugiere introducir una frecuencia  $\omega$  tal que  $m\omega^2/2 = V_0/a^2$ . Además, llamando  $ma^2 \equiv I$  (el *momento de inercia*), el desarro-



llo (5.72) para  $\gamma \gg 1$  se vuelve más transparente como sigue:

$$\begin{aligned}
 E_{n,l} = & - \underbrace{\frac{1}{2}I\omega^2}_{\text{cinética}} + \underbrace{\left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega}_{\text{vibracional}} + \underbrace{\left(l + \frac{1}{2}\right)^2 \frac{\hbar^2}{2I}}_{\text{rotacional}} \\
 & - \underbrace{\left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \frac{3\hbar^2}{2I}}_{\text{corr. anarmónica}} - \underbrace{\left(n + \frac{1}{2}\right)\left(l + \frac{1}{2}\right)^2 \frac{3\hbar^3}{2I^2\omega}}_{\text{acoplamiento vibr-rot}} + \dots
 \end{aligned}$$

donde se indica el origen dinámico de las distintas contribuciones a las energías de los estados. El nivel de energía más bajo corresponde a  $n = l = 0$ ; su negativo se llama la *energía de disociación*  $E_{\text{dis}}$  de la molécula. Esta es la cantidad de energía que debemos proporcionar para desligar la pareja de masas, y está dada por

$$E_{\text{dis}} = -E_{00} = \frac{1}{2}I\omega^2 - \frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{1}{4}\frac{\hbar^2}{I} + \frac{3}{16}\frac{\hbar^3}{I^2\omega} + \dots \quad (5.74)$$

en donde se aprecia una serie de potencias en  $\hbar$ .

## 5.5. El oscilador armónico y su generalización

Así como el potencial de Coulomb es de fundamental importancia en física atómica y molecular, el oscilador armónico juega un papel semejante en la física nuclear; proporciona una primera aproximación al pozo de potencial en el que se mueven los nucleones de manera independiente. Empecemos por considerar el potencial general dado por

$$V(r) = \frac{A}{r^2} + Br^2 \quad A, B > 0 \quad (5.75)$$

que se ilustra en la figura 5.3 como la suma de dos curvas elementales. La ecuación de Schrödinger para la función radial reducida  $u(r)$  será

$$u''(r) + \frac{2m}{\hbar^2} \left[ E - \left( V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} \right) \right] u(r) = 0. \quad (5.76)$$

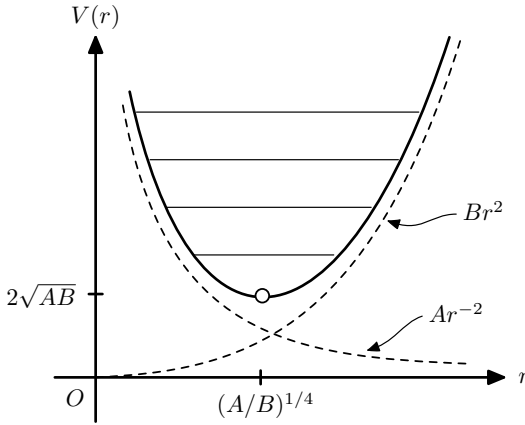


Figura 5.3

Introduciendo la variable  $\xi \equiv Cr^2$ , tendremos que

$$\begin{aligned} \frac{d}{dr} &= \frac{d\xi}{dr} \frac{d}{d\xi} = 2rC \frac{d}{d\xi} \\ \frac{d^2}{dr^2} &= \frac{d}{dr} (2rC) \frac{d}{d\xi} = 2C \frac{d}{d\xi} + 4C\xi \frac{d^2}{d\xi^2}. \end{aligned}$$

Si se elige  $C = (2mB/\hbar^2)^{1/2}$ , esto lleva de inmediato a

$$\xi u''(\xi) + \frac{1}{2}u'(\xi) + \frac{1}{4}\left(\alpha - \frac{\beta}{\xi} - \xi\right)u(\xi) = 0 \quad (5.77)$$

donde

$$\alpha \equiv \sqrt{\frac{2m}{B\hbar^2}} E \quad \beta \equiv l(l+1) + \frac{2mA}{\hbar^2}.$$

Como antes, esto nos lleva a definir

$$u_l(\xi) \equiv \xi^\mu e^{-\xi/2} v_l(\xi) \quad (5.78)$$

$$\mu = \frac{1}{4} \left( 1 + \sqrt{(2l+1)^2 + \frac{8mA}{\hbar^2}} \right)$$

donde  $v_l(\xi)$  satisface la ecuación hipergeométrica confluyente

$$\xi v_l''(\xi) + \left(2\mu + \frac{1}{2} - \xi\right) v_l'(\xi) - \left(\mu + \frac{1}{4} - \frac{1}{4}\alpha\right) v_l(\xi) = 0 \quad (5.79)$$

con solución regular, en  $\xi = 0$ , dada por

$$v_l(\xi) = M(\mu + \frac{1}{4} - \frac{1}{4}\alpha, 2\mu + \frac{1}{2}; \xi). \quad (5.80)$$

**Ejercicio 5.7.** Compruebe detalladamente las ecuaciones (5.78) a (5.81). ■

De nuevo, por las propiedades asintóticas dadas en (5.80), la función radial (5.78) diverge en  $\xi \rightarrow \infty$  como  $e^{\xi/2}/\xi^{(\alpha+1)/4}$ , a menos que  $M$  se reduzca a un polinomio, es decir,

$$\mu + \frac{1}{4}(1 - \alpha) = -n_0 \quad n_0 = 0, 1, 2, \dots$$

Esto implica, por (5.78) y (5.79), que el espectro está dado por

$$E_{n_0, l} = \hbar \sqrt{\frac{B}{2m}} \left( 4n_0 + 2 + \sqrt{(2l+1)^2 + \frac{8mA}{\hbar^2}} \right) \\ n_{0, l} = 0, 1, 2, \dots \quad (5.81)$$

**Ejercicio 5.8.** a) Para  $8mA/\hbar^2 = 1$ , grafique esquemáticamente los primeros ocho niveles de  $E_{n, l}(2m/\hbar^2 B)^{1/2}$ , designando correctamente la  $n$  y la  $l$ . b) ¿Hay degeneración? c) Demuestre que si  $A = 0$  y  $B = m\omega^2/2$ , entonces

$$E_n = \left(n + \frac{3}{2}\right) \hbar\omega, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

es el espectro de energías del oscilador armónico tridimensional. d) Partiendo de (5.76), con los valores de  $A$  y  $B$  dados allí, aplique el método de Frobenius y deduzca directamente el espectro graficando esquemáticamente los primeros tres niveles de energía distintos (indicando la  $l$ ), dando las funciones de onda radiales  $R(\rho) \equiv u(\rho)/\rho$  correspondientes y la función del estado base normalizada. ■

## 5.6. Algunos potenciales solubles en onda S

Aparte de los casos estudiados arriba, que son exactamente solubles para *todo* valor del momento angular orbital  $l$ , existen algunos ejemplos de potenciales solubles para  $l = 0$ , *onda S*.\*

---

\*Un tratamiento más completo aparece en el texto de A. Galindo y P. Pascual, *Mecánica Cuántica*, Editorial Alhambra págs. 250-257.

### 5.6.1. Sistema neutrón-protón

Como modelo de la interacción entre un protón y un neutrón, que ligados constituyen el *deuterón* con energía de amarre  $\epsilon \simeq -2.2$  eV, consideremos el potencial

$$V(r) = -v_0 e^{-r/a} \quad v_0, a > 0. \quad (5.82)$$

Unicamente para  $l = 0$ , la ecuación radial reducida es

$$u''(r) + \frac{2\mu}{\hbar^2}(E + v_0 e^{-r/a})u(r) = 0 \quad (5.83)$$

donde la masa reducida es  $\mu \equiv m_p m_n / (m_p + m_n) \simeq m/2$ , siendo  $m$  la masa promedio del nucleón. Tras el cambio de variable  $\xi \equiv e^{-r/2a}$ , la ecuación (5.84) se convierte esencialmente en la ecuación de Bessel (5.25), ahora con la forma

$$u''(\xi) + \frac{1}{\xi}u'(\xi) + (C^2 - \frac{\nu^2}{\xi^2})u(\xi) = 0 \quad (5.84)$$

$$C^2 \equiv \frac{4m}{\nu^2}v_0 a^2 \quad \nu^2 \equiv -\frac{4ma^2}{\hbar^2}E$$

donde, para estados ligados  $E < 0$  y  $\nu^2 > 0$ . La solución más general es

$$u(\xi) = AJ_\nu(C\xi) + BJ_{-\nu}(C\xi) \quad (5.85)$$

pero  $B = 0$  ya que  $J_{-\nu}(z)$  diverge en el origen de  $z$ , donde  $r \rightarrow \infty$ . La función radial completa será entonces

$$R(r) = \frac{1}{r} AJ_\nu(Ce^{-r/2a})$$

y la condición  $R(0) < \infty$  exige que

$$J_\nu(C) = 0. \quad (5.86)$$

El problema se reduce al de los ceros de una función de Bessel, pero de orden no necesariamente entero o semientero. Para la  $E$  empírica antes mencionada, dado un valor del alcance  $a$  de

la fuerza, podemos determinar el valor correspondiente de  $\nu$  por (5.85). Esto a su vez fija una sucesión infinita de valores de  $C$  que satisfacen (5.87), pero nos restringiremos *al menor* ya que los demás representan estados ligados excitados del potencial (5.83), y es sabido que el deuterón posee uno y sólo un estado ligado. La función de onda correspondiente no poseerá entonces ningún nodo. Así queda determinado, también por (5.85), el valor de  $v_0$ . En la tabla 5.1 se presentan varios valores de los parámetros del sistema protón-neutrón compatibles entre sí.

$a(F)^*$	$\nu$	$C$	$v_0$ (MeV)
1	0.45	3.1	100
2	0.91	3.7	36
4.4	2.02	5.1	14

\* $1F = 10^{-13}$  cm

Cuadro 5.1

### 5.6.2. Potencial de cascarón delta

Tomemos ahora la interacción descrita por el potencial

$$V(r) = -\frac{\hbar^2}{2m}v_0\delta(r-a) \quad v_0, a > 0. \quad (5.87)$$

La ecuación radial reducida para  $l = 0$  será

$$u''(r) + \frac{2m}{\hbar^2}Eu(r) + v_0\delta(r-a)u(r) = 0. \quad (5.88)$$

Si sólo interesan las energías negativas  $E = -|E|$ , definimos  $K \equiv \sqrt{2m|E|/\hbar^2}$ . Entonces, para  $r \neq a$  se tiene la ecuación

$$u''(r) - K^2u(r) = 0 \quad (5.89)$$

cuyas soluciones son  $u(r) = e^{\pm Kr}$ . Como  $u(0) = 0$  y  $u(\infty) = 0$ , tenemos

$$u(r) = \begin{cases} Ae^{-Kr} & r > a \\ B(e^{-Kr} - e^{Kr}) & r < a. \end{cases} \quad (5.90)$$

La continuidad de  $u(r)$  en  $r = a$  da la relación

$$Ae^{-Ka} = B(e^{-Ka} - e^{Ka}). \quad (5.91)$$

El análogo de las ecuaciones en una dimensión (2.4) y (2.6) para el presente caso,

$$u'(a^+) - u'(a^-) = -v_0 u(a)$$

dará la segunda relación

$$-KAe^{-Ka} + KB(e^{-Ka} + e^{Ka}) = -v_0 Ae^{-Ka}. \quad (5.92)$$

De esta última, expresamos  $B$  en términos de  $A$  y sustituimos el resultado en la primera relación, (5.92), obteniendo

$$Ka(\coth Ka + 1) = v_0 a. \quad (5.93)$$

Esta es la ecuación trascendente para los valores propios negativos. Sin embargo, por inspección de su gráfica (ejercicio 5.9) es evidente que (5.94) tiene una y sólo una solución cuando  $k > 0$ , y esto siempre y cuando  $v_0 a > 1$ ; en consecuencia, el pozo cascarón soporta tan solo un estado  $s$  ligado. Esta característica lo hace útil para representar datos empíricos de la interacción nucleón-nucleón  $n$ .

**Ejercicio 5.9.** a) Esboce la solución gráfica de (5.94) demostrando que sólo se puede ligar un estado  $s$ . (*Sugerencia:* Usíse  $\lim_{x \rightarrow 0} x \coth x = 1 + x^2/3 + \dots$ .) b) Si  $v_0 a = 2$ , determine el valor de  $E$  en unidades de  $\hbar^2/2ma^2$ . ■

### 5.6.3. Un potencial confinante: Interacción quark-antiquark

En las teorías modernas de partículas elementales se considera a los *bariones* (de espín intrínseco semientero, por ejemplo los nucleones) como constituidos por tres partículas llamadas *quarks*, y a los (de espín entero, por ejemplo el pión, el kaón, etcétera) como estados ligados de una pareja quark-antiquark. El estado fundamental de un sistema particular ligado, llamado

*charmonio*, no es más que la partícula mesónica llamada  $J/\psi$  descubierta por Ting y Richter en 1974. Como no se han visto hasta ahora los *quarks* separados, se postula que su interacción es tal que no pueden observarse aisladamente, es decir, que interactúan a través de un potencial confinante tal que  $V(\infty) = \infty$ , de modo que no habría escape posible por efecto túnel. Entre los potenciales confinantes más comunes está el potencial lineal

$$V(r) = -V_0 + gr \quad V_0, g > 0 \quad (5.94)$$

que resulta soluble en *onda s*. En este caso tenemos

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} - V_0 + gr \right) u(r) = Eu(r) \quad (5.95)$$

con  $V_0$  y  $g$  como parámetros. El cambio de variable a

$$\xi \equiv \left( r - \frac{E + V_0}{g} \right) \left( \frac{2\mu g}{\hbar^2} \right)^{1/3} \quad u(r) \equiv \eta(\xi) \quad (5.96)$$

convierte la ecuación (5.96) en

$$\eta''(\xi) - \xi\eta(\xi) = 0 \quad (5.97)$$

es decir en la ecuación de Airy del apéndice E. Como  $u(0) = 0$ , la solución regular de (5.98) debe anularse en  $r = 0$ , es decir,

$$\text{Ai} \left( \left[ \frac{2\mu g}{\hbar^2} \right]^{1/3} \left[ 0 - \frac{E_n + V_0}{g} \right] \right) = 0. \quad (5.98)$$

Los primeros ceros de la función de Airy,  $\text{Ai}(\xi_n) = 0$  son  $\xi_1 \simeq -2.3381$ ,  $\xi_2 \simeq -4.0879$ ,  $\xi_3 \simeq -5.5206$ ,  $\xi_4 \simeq -6.7867, \dots$ . Por tanto, el espectro de energías permitidas será

$$E_n = |\xi_n| \left( \frac{g^2 \hbar^2}{2\mu} \right)^{1/3} - V_0 \quad n = 1, 2, \dots \quad (5.99)$$

Si  $M$  es la masa en reposo del *quark*,  $\mu = M/2$ ; las energías observables del charmonio serán entonces

$$M_n c^2 = 2M c^2 + E_n \quad n = 1, 2, \dots \quad (5.100)$$

$$= 2M c^2 - V_0 + |\xi_n| (g^2/M)^{1/3} \hbar^{2/3} \quad (5.101)$$

donde se usó (5.100). Vemos que sólo hay *dos* parámetros disponibles,  $2Mc^2 - V_0$  y  $g^2/M$ . El espectro teórico obtenido con  $Mc^2 = 1.5$  GeV,  $g = 1.11$  GeV/F y  $V_0 = 0.59$  GeV, comparado con el experimental de onda  $s$  es realmente impresionante. Véase la tabla 5.2. Nótese, por comparación, que  $mc^2$  para el protón es

$n$	$M_n c^2$ (teórico)[GeV]	$M_n c^2$ (experimental) [GeV]
1	3.10	$3.097 \pm 0.002$ (J/ $\psi$ )
2	3.62	$3.686 \pm 0.003$ ( $\psi$ )
3	4.04	$\simeq 4.1$ ( $\psi'$ )
4	4.42	$4.414 \pm 0.007$ ( $\psi''$ )

Cuadro 5.2

apenas 0.938 GeV, mientras que para el neutrón es 0.9395 GeV y para el deuterón 1.8755 GeV, lo que arroja una energía de amarre de aproximadamente 2 MeV para el deuterón.

**Ejercicio 5.10.** Grafique el potencial (5.95) indicando esquemáticamente sus cuatro niveles más bajos así como las funciones de onda correspondientes. ■





## TEORÍA DE PERTURBACIONES

A diferencia de lo visto hasta ahora muchos problemas cuánticos no tienen solución exacta, ya sea analítica o gráfica. En este capítulo consideramos un método de aproximaciones sucesivas llamado *método de perturbaciones*, que no es sino una técnica en la solución aproximada de ciertas ecuaciones diferenciales clásicas. Nuestro Hamiltoniano se divide en dos: una parte soluble más el restante que se trata como una perturbación leve. Si el estado base del problema soluble (o no perturbado) es *no degenerado*, tendremos la teoría de perturbaciones con ese nombre; si este estado es *degenerado*, tendremos la teoría degenerada que se esbozará al final del capítulo.

### 6.1. Teoría no degenerada

Consideremos el problema cuántico, de una o muchas partículas, regido por el operador Hamiltoniano

$$H = H_0 + \lambda V = \begin{cases} H_0 & \lambda = 0 \\ H_0 + V & \lambda = 1 \end{cases} \quad (6.1)$$

en que el parámetro real  $0 \leq \lambda \leq 1$  sirve para pasar del problema completo ( $\lambda = 1$ ) al problema no perturbado ( $\lambda = 0$ ) y supuestamente soluble. Para este último se supone que se conoce explícitamente un estado propio  $u_0$  (no necesariamente el estado base) y su valor propio de la energía  $\epsilon_0$ , o sea

$$H_0 u_0 = \epsilon_0 u_0. \quad (6.2)$$

Desconocemos, por otro lado, el estado propio  $u$  y el valor propio  $\epsilon$  del Hamiltoniano completo  $H$

$$Hu = \epsilon u \quad (6.3)$$

que describirá el sistema físico cuando se incremente  $\lambda$  del valor cero al valor uno. Supondremos, sin embargo, que  $u$  y  $\epsilon$  son *analíticos* en  $\lambda$ , es decir, dados por sus series convergentes de potencias en  $\lambda$  como

$$u = u_0 + \lambda u_1 + \lambda^2 u_2 + \cdots \quad (6.4)$$

$$\epsilon = \epsilon_0 + \lambda \epsilon_1 + \lambda^2 \epsilon_2 + \cdots \quad (6.5)$$

Procedemos a determinar las primeras funciones  $u_i$  y coeficientes  $\epsilon_i$  ( $i = 1, 2, \dots$ ), con las que esperamos asignar una caracterización aceptablemente fiel del problema de valores propios (6.3) siempre y cuando de algún modo *la perturbación  $V$  es pequeña*. Sustituyendo (6.1) y (6.4) en (6.3), se tiene

$$(H_0 + \lambda V)(u_0 + \lambda u_1 + \lambda^2 u_2 + \cdots) \quad (6.6)$$

$$= (\epsilon_0 + \lambda \epsilon_1 + \lambda^2 \epsilon_2 + \cdots)(u_0 + \lambda u_1 + \lambda^2 u_2 + \cdots). \quad (6.7)$$

Esto equivale a una ecuación del tipo

$$f_0 + \lambda f_1 + \lambda^2 f_2 + \cdots = 0 \quad (6.8)$$

que permite escribir un número infinito de relaciones

$$f_0 = 0 : \quad H_0 u_0 = \epsilon_0 u_0 \quad (6.9)$$

$$f_1 = 0 : \quad H_0 u_1 + V u_0 = \epsilon_0 u_1 + \epsilon_1 u_0 \quad (6.10)$$

$$f_2 = 0 : \quad H_0 u_2 + V u_1 = \epsilon_0 u_2 + \epsilon_1 u_1 + \epsilon_2 u_0 \quad (6.11)$$

$$\vdots \quad \quad \quad \vdots \quad (6.12)$$

Vemos que la primera ecuación no es más que la ya conocida relación (6.2). Para encontrar expresiones explícitas para las  $\epsilon_i$

y  $u_i$  ( $i = 1, 2, \dots$ ), fijamos la *normalización* de  $u$  y  $u_0$ . A saber, si

$$\langle f | g \rangle \equiv \int dx_1 \cdots \int dx_N f^*(x_1, \dots, x_N) g(x_1, \dots, x_N)$$

entonces exigimos que

$$1 = \langle u | u \rangle = \langle (u_0 + \lambda u_1 + \lambda^2 u_2 + \cdots) | (u_0 + \lambda u_1 + \lambda^2 u_2 + \cdots) \rangle \quad (6.13)$$

$$= \langle u_0 | u_0 \rangle + \lambda [\langle u_1 | u_0 \rangle + \langle u_0 | u_1 \rangle] \quad (6.14)$$

$$+ \lambda^2 [\langle u_0 | u_2 \rangle + \langle u_1 | u_1 \rangle + \langle u_2 | u_0 \rangle] + \cdots \quad (6.15)$$

Imponiendo además que  $\langle u_0 | u_0 \rangle = 1$  la ecuación (6.8) queda de la forma (6.6) y tendremos entonces, suponiendo que  $u_i^* = u_i$  (que ocurre para estados *ligados*), la serie de relaciones

$$\langle u_1 | u_0 \rangle + \langle u_0 | u_1 \rangle \Rightarrow \langle u_1 | u_0 \rangle = 0 \quad (6.16)$$

$$\langle u_0 | u_2 \rangle + \langle u_1 | u_1 \rangle + \langle u_2 | u_0 \rangle = 0 \Rightarrow 2 \langle u_0 | u_2 \rangle + \langle u_1 | u_1 \rangle = 0 \quad (6.17)$$

$$\vdots \quad (6.18)$$

Luego, de la ecuación  $f_1 = 0$  dada en (6.7) mutiplicada por  $u_0$  e integrada, tenemos que

$$\langle u_0 | H_0 | u_1 \rangle + \langle u_0 | V | u_0 \rangle = \epsilon_0 \langle u_0 | u_1 \rangle + \epsilon_1 \langle u_0 | u_0 \rangle. \quad (6.19)$$

O bien, usando la hermiticidad  $H_0$ , es decir  $\langle u_0 | H_0 | u_1 \rangle = \langle H_0 u_0 | u_1 \rangle = \epsilon_0 \langle u_0 | u_1 \rangle = 0$ , nos queda

$$\epsilon_1 = \langle u_0 | V | u_0 \rangle. \quad (6.20)$$

Esta se llama la *corrección a primer orden* en la energía; para su obtención se usaron (6.9) y el hecho de que  $\langle u_0 | u_0 \rangle = 1$ . Por otro lado, la ecuación  $f_2 = 0$  dada en (6.7) multiplicada por  $u_0$  e integrada se tiene, análogamente, que

$$\epsilon_2 = \langle u_0 | V | u_1 \rangle \quad (6.21)$$

donde se utilizó de nuevo la supuesta hermiticidad de  $H_0$ , es decir, por (1.85), que

$$\langle u_0 | H_0 | u_2 \rangle = \epsilon_0 \langle u_0 | u_2 \rangle. \quad (6.22)$$

**Ejercicio 6.1.** a) Demuestre que

$$\epsilon_3 = \langle u_0 | V | u_2 \rangle - \epsilon_1 \langle u_0 | u_2 \rangle. \quad (6.23)$$

b) Suponiendo la hermiticidad de  $V$  y de  $H_0$ , establezca que

$$\epsilon_3 = \langle u_1 | V - \epsilon_1 | u_1 \rangle, \quad (6.24)$$

es decir, como se puede demostrar en general, que para determinar  $\epsilon_n$  ( $n \geq 3$ ) *no es necesario* conocer  $u_{n-1}$ . De hecho, basta  $u_n$  para fijar ambas  $\epsilon_{2n}$  y  $\epsilon_{2n+1}$ ,  $n = 1, 2, \dots$  [*Sugerencia:* Usar la relación  $\langle u_2 | f_2 = 0 \rangle$ ]. ■

Si el Hamiltoniano  $H_0$  es soluble, conocemos su espectro, o sea

$$H_0 \phi_n = E_n \phi_n \quad n = 1, 2, \dots \quad (6.25)$$

Sus funciones propias  $\phi_n$  serán ortogonales por (1.87) y formarán un conjunto completo, en analogía con (1.80) o (3.5). Es decir,

$$\langle \phi_n | \phi_m \rangle = \delta_{nm} \quad \sum_{n=1}^{\infty} |\phi_n\rangle \langle \phi_n| = 1. \quad (6.26)$$

Por lo tanto, la primera corrección  $u_1$  a la función de onda total (6.4) podrá descomponerse como

$$u_1 = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \phi_n. \quad (6.27)$$

Examinemos el  $s$ -ésimo nivel no perturbado, o sea  $\epsilon_0 = E_s$  y  $u_0 = \phi_s$ . De (6.9) y (6.18) tenemos que

$$0 = \langle u_0 | u_1 \rangle = \langle \phi_s | u_1 \rangle = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \langle \phi_s | \phi_n \rangle = a_s \quad (6.28)$$

habiendo usado la ortogonalidad (6.17). Entonces

$$u_1 = \sum_{\substack{n=1 \\ (n \neq s)}}^{\infty} a_n \phi_n \quad (6.29)$$

y sustituyendo esto en (6.7) para  $f_1 = 0$ , tendremos

$$\sum_{\substack{n=1 \\ (n \neq s)}}^{\infty} (E_n - E_s) a_n \phi_n + (V - \epsilon_1) \phi_s = 0 \quad (6.30)$$

Multiplicando por  $\phi_r$  ( $\neq \phi_s$ ) e integrando, quedarán determinados los coeficientes  $a_n$  de (6.20) como

$$a_r = \frac{V_{rs}}{E_s - E_r} \quad r \neq s, \quad V_{rs} \equiv \langle \phi_r | V | \phi_s \rangle. \quad (6.31)$$

Empleando este resultado y (6.12) en (6.20), llegamos a las expresiones deseadas:

$$u_1 = \sum_{\substack{n=1 \\ (n \neq s)}}^{\infty} \frac{V_{ns} \phi_n}{E_s - E_n} \quad \epsilon_2 = \langle u_0 | V | u_1 \rangle = \sum_{\substack{n=1 \\ (n \neq s)}}^{\infty} \frac{|V_{sn}|^2}{E_s - E_n} \quad (6.32)$$

En la última relación supusimos  $V$  hermitiana, o sea  $V_{sn} = V_{ns}^*$ . Notamos que *i*) las sumas son *infinitas* y además que *ii*) si  $s = 1$  es el estado fundamental, entonces  $\epsilon_2 < 0$  rigurosamente.

### 6.1.1. Ejemplos de primer orden

**a) El oscilador armónico** Tomemos el caso de una partícula descrita por el Hamiltoniano no perturbado

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \quad (6.33)$$

sujeta a la perturbación

$$V = \frac{1}{2} \lambda x^2.$$

La corrección a primer orden, ecuación (6.11), que sufrirá el  $n$ -ésimo nivel será

$$\epsilon_1 = \frac{1}{2}\lambda \int_0^\infty dx x^2 u_n^2(x). \quad (6.34)$$

En segunda cuantización, (3.10) y (3.11) permiten escribir

$$x = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (a^+ + a) \quad (6.35)$$

$$\begin{aligned} x^2 &= \frac{\hbar}{2m\omega} [(a^+)^2 + (a)^2 + a^+a + aa^+] \\ &= \frac{\hbar}{2m\omega} [(a^+)^2 + (a)^2 + 2a^+a + 1] \end{aligned} \quad (6.36)$$

donde en el último paso se usó la relación de conmutación  $[a, a^+] = 1$  establecida en (3.13). La ecuación (6.25) se reduce entonces a

$$\epsilon_1 = \frac{\lambda}{2} \frac{\hbar}{2m\omega} \langle n | (2a^+a + 1) | n \rangle = \frac{\lambda}{2} \frac{\hbar}{m\omega} \left(n + \frac{1}{2}\right) \quad (6.37)$$

donde se usaron (3.18) y (3.19). En este caso el *resultado exacto* es fácil de obtener pues

$$H = H_0 + V = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega'^2 x^2 \quad \omega' \equiv \omega \sqrt{1 + \frac{\lambda}{k}} \quad k \equiv m\omega^2 \quad (6.38)$$

tendrá como  $n$ -ésimo valor propio

$$E'_n = \hbar\omega' \left(n + \frac{1}{2}\right) \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (6.39)$$

$$\begin{aligned} &= \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right) \sqrt{1 + \frac{\lambda}{k}} \\ &\simeq \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right) + \lambda \frac{\hbar}{2m\omega} \left(n + \frac{1}{2}\right) + \mathcal{O}(\lambda^2) \end{aligned} \quad (6.40)$$

cuando  $\lambda/k \ll 1$ . Se obtiene así el mismo resultado aproximado de (6.28) a primer orden.

**Ejercicio 6.2.** Demuestre que si

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 \quad \text{y} \quad V = \alpha x^3 + \beta x^4,$$

entonces

$$\epsilon_1 = \frac{3}{2} \beta \frac{\hbar^2}{m^2 \omega^2} \left( n^2 + n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (6.41)$$

[*Sugerencia:* Use (3.28) para calcular  $\langle n' | x^2 | n \rangle$  y de aquí calcule  $\langle n | x^4 | n \rangle$ .] ■

**Ejercicio 6.3.** Calcule (sin usar segunda cuantización) la corrección a primer orden de la energía del estado *base* del oscilador unidimensional debido a la perturbación  $V = \alpha x^3 + \beta x^4$  y compare el resultado con (6.32). [*Sugerencia:* Use

$$\phi_0 = C e^{-\alpha x^2/2}, \quad \alpha \equiv \frac{m\omega}{\hbar}, \quad \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{-y^2} = \sqrt{\pi}$$

y emplee las derivadas sucesivas de  $I(\alpha) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\alpha x^2}$ .] ■

**b) Átomos alcalinos** Consideremos la partícula de valencia, con el Hamiltoniano

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r} \quad (6.42)$$

como *modelo* del átomo alcalino (Li, Na, etcétera) ya que la partícula, en este caso, siente el potencial nuclear atractivo  $-Ze^2/r + (Z-1)e^2/r = -e^2/r$ , donde la repulsión  $(Z-1)e^2$  es el *efecto pantalla* de las cargas electrónicas en las capas atómicas cerradas. Además, la partícula de valencia sufrirá una perturbación  $V(r)$  que tiende rápidamente a cero cuando  $r \rightarrow \infty$  (a medida que la nube electrónica de las capas cerradas se desvanece), pero que diverge negativamente, más rápido que  $-e^2/r$ , cuando  $r \rightarrow 0$  (a medida que al penetrar dentro de la nube de capas cerradas el efecto pantalla de éstos disminuye; véase la figura 6.1). El corrimiento en energía a primer orden será, para el nivel atómico caracterizado por el estado  $|nlm\rangle$ ,

$$\epsilon_1^{nlm} \equiv \langle nlm | V | nlm \rangle = \int d^3\mathbf{r} |\phi_{nlm}(\mathbf{r})|^2 V(r) < 0 \quad (6.43)$$

de modo que los niveles se recorren hacia abajo. Aquí,  $\phi_{nlm}(\mathbf{r})$  son las funciones propias del átomo de hidrógeno (6.33). Adem



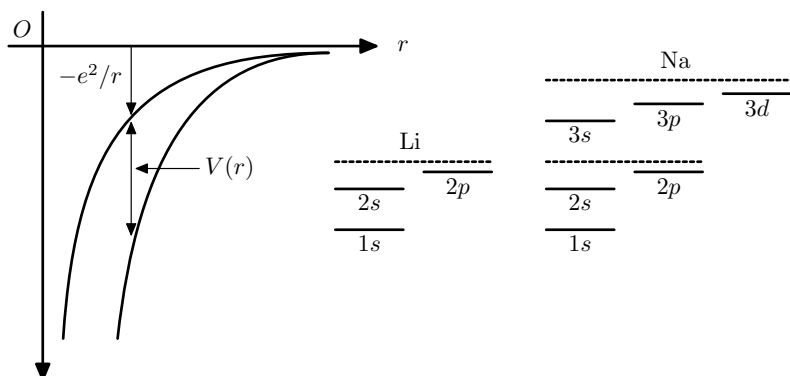


Figura 6.1

ás, por (5.41) podemos concluir que, gracias al factor  $r^l$ , ese corrimiento es mayor mientras mayor sea  $l$ , o sea que

$$\epsilon_1^{nl} < \epsilon_1^{nl'} \quad \text{para} \quad l' > l \quad (6.44)$$

debido a que para  $r$  pequeña,  $|\phi_{nlm}|^2 > |\phi_{nl'm}|^2$ . El resultado neto se ilustra (exageradamente) en la figura 6.1 para litio y sodio, y es un efecto que ha sido observado en el hecho que la partícula de valencia del Li está en el nivel 2s, la del Na en el 3s, etc. **c) Efecto Stark** Se llama así al átomo hidrogenoide en un campo eléctrico externo constante  $\mathcal{E}$ , es decir con  $H_0$  dado por (6.33) y el Hamiltoniano total por

$$H = H_0 + V \quad V = -e\mathcal{E}z = -e\mathcal{E}r \cos \theta \quad (6.45)$$

donde  $\theta$  es el ángulo entre  $\mathbf{r}$  y el eje  $z$ . El corrimiento de niveles a primer orden es, usando (4.44),

$$\epsilon_1 = -e\mathcal{E} \langle nlm | r \cos \theta | nlm \rangle \quad (6.46)$$

$$= -e\mathcal{E} \int_0^\infty dr r^3 R_{nl}^2(r) \int_{\theta=0}^{\theta=\pi} d(\cos \theta) |Y_{lm}|^2 \cos \theta \int_0^{2\pi} d\phi = 0 \quad (6.47)$$

ya que la integral sobre  $\theta$  se reduce a  $-\int_{-1}^1 d\mu |Y_{lm}|^2 \mu = 0$ . Este resultado nulo se interpreta diciendo que una órbita de momento angular orbital  $l$  definido carece de *dipolo eléctrico permanente*.

**d) Efecto Zeeman** Cuando el átomo hidrogenoide se encuentra en un campo magnético externo  $\mathbf{H}$ , el Hamiltoniano total, con  $H_0$  dado por (6.33), es

$$H = H_0 + V \quad V = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H} = \frac{e}{2m_e} \mathbf{L} \cdot \mathbf{H} = \frac{e}{2m_e} L_z \mathcal{H}_z \quad (6.48)$$

donde  $\boldsymbol{\mu}$  es el momento dipolar magnético del electrón,  $\mathbf{L}$  su momento angular orbital y  $L_z$  la componente  $z$  dada por (4.48). Si el campo  $\mathbf{H}$  es homogéneo en el espacio,  $L_z \mathcal{H}_z = \mathcal{H}_z L_z$  y  $V = -i\hbar(e/2m_e)\mathcal{H}_z\partial/\partial\phi$ . Entonces

$$\epsilon_1 = \langle nlm | V | nlm \rangle = m \frac{e\hbar}{2m_e} \mathcal{H}_z \quad (6.49)$$

donde hemos usado (4.60) y la normalización  $\langle nlm | nlm \rangle = 1$ . Ahora bien, el operador hamiltoniano (6.38) es *operador propio* de los estados propios hidrogenoides  $R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$ , pero con *otra* energía ya que

$$\left( E_n + m \frac{e\hbar}{2m_e} \mathcal{H}_z - H \right) R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi) = 0. \quad (6.50)$$

Si  $E_n$  está dada por (5.49a), el *resultado exacto* coincide, a primer orden, con el aproximado en (6.39). No es fácil ver que el efecto de órdenes superiores al primero se anule debido a que las fórmulas (6.23) no son aplicables pues el estado no perturbado tiene la *degeneración* dada en (5.50).

### 6.1.2. Ejemplos de segundo orden

**a) Oscilador cargado en un campo eléctrico** Este caso está descrito por

$$H = H_0 + V \quad (6.51)$$

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \quad V = -e \mathcal{E} x \quad (6.52)$$

$$(E_n - H_0) \phi_n = 0 \quad E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (6.53)$$

Luego

$$\epsilon_1 = -e \mathcal{E} \int_{-\infty}^{\infty} dx x |\phi_n(x)|^2 = 0. \quad (6.54)$$

Para determinar la  $\epsilon_2$ , según (6.23), necesitamos las

$$V_{ns} \equiv -e \mathcal{E} \int_{-\infty}^{\infty} dx \phi_n(x) x \phi_s(x). \quad (6.55)$$

Esto es más fácil en segunda cuantización. Usando (4.26) y (3.28) se tiene

$$V_{ns} = -e \mathcal{E} \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \langle n | a^+ + a | s \rangle \quad (6.56)$$

$$= -e \mathcal{E} \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \left( \sqrt{s+1} \langle n | s+1 \rangle + \sqrt{s} \langle n | s-1 \rangle \right) \quad (6.57)$$

$$|V_{ns}|^2 = \frac{e^2 \hbar \mathcal{E}^2}{2m\omega} [(s+1) \delta_{n,s+1} + s \delta_{n,s-1}] \quad (6.58)$$

La suma infinita de (6.23) se reduce entonces a sólo *dos* términos, a saber,

$$\epsilon_2 = \frac{e^2 \hbar \mathcal{E}^2}{2m\omega} \left( \frac{n}{E_{n-1} - E_n} + \frac{n+1}{E_{n+1} - E_n} \right) = \frac{e^2 \mathcal{E}^2}{2m\omega^2} \quad (6.59)$$

donde se tomó en cuenta (6.41). La corrección a segundo orden es *independiente del nivel*  $n$ .

**Ejercicio 6.4.** (a) Verifique el resultado (6.45). (b) Completando el cuadrado de  $x$  en  $H_0 + V$ , resuelva *exactamente* (6.41). (c) Desarrollando el resultado exacto en potencias de  $\mathcal{E}$ , compare con el resultado aproximado  $\epsilon_1 + \epsilon_2$  de (6.42) y (6.45). ■

**b) Oscilador anarmónico cuántico** Consideremos ahora el problema (con  $\hbar = m = \omega = 1$ )

$$H = H_0 + V \quad H_0 = \frac{1}{2}(p^2 + x^2) \quad V = \lambda x^4 \quad (6.60)$$

La energía total de  $H$  para el  $n$ -ésimo nivel se obtiene usando (6.41), (6.32) y la fórmula para  $\epsilon_2$  en (6.23), dejando

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) + \lambda \frac{2}{3} \left(n^2 + n + \frac{1}{2}\right) - \lambda^3 \frac{1}{8} (34n^3 + 51n^2 + 59n + 21) + \mathcal{O}(\lambda^3). \quad (6.61)$$

Esta serie resulta *divergente* para toda  $\lambda > 0$ , y es de carácter asintótica.

**Ejercicio 6.5.** Verifique el término  $\mathcal{O}(\lambda^2)$  en (6.47) deduciendo primero que

$$\begin{aligned} \langle m | x^4 | n \rangle &= \frac{1}{4} \sqrt{n(n-1)(n-2)(n-3)} \delta_{m,n-4} \\ &\quad + \frac{1}{2} (2n-1) \sqrt{n(n-1)} \delta_{m,n-2} \\ &\quad + \frac{3}{2} \left(n^2 + n + \frac{1}{2}\right) \delta_{mn} \\ &\quad + \frac{1}{2} (2n+3) \sqrt{(n+1)(n+2)} \delta_{m,n+2} \\ &\quad + \frac{1}{4} \sqrt{(n+1)(n+2)(n+3)(n+4)} \delta_{m,n+4}. \quad \blacksquare \end{aligned} \quad (6.62)$$

Dado que  $E = \hbar\omega$  y  $\hbar = 1$ , la frecuencia de la radiación emitida por la desexcitación del  $(n+1)$ -ésimo al  $n$ -ésimo nivel del sistema será

$$\omega_{n+1,n} = E_{n+1} - E_n \quad (6.63)$$

$$= 1 + 3\lambda(n+1) - \frac{1}{4} \lambda^2 (51n^2 + 102n + 72) + \mathcal{O}(\lambda^3). \quad (6.64)$$

Ahora bien, las expresiones (6.47) y (6.49) se reducen a

$$E \equiv E_n \xrightarrow{n \gg 1} n + \frac{3}{2} \lambda n^2 - \frac{17}{4} \lambda^2 n^3 + \mathcal{O}(\lambda^3) \quad (6.65)$$

$$\omega_{n+1,n} \xrightarrow{n \gg 1} \omega = 1 + 3\lambda n - \frac{51}{4} \lambda^2 n^2 + \mathcal{O}(\lambda^3). \quad (6.66)$$

Eliminando  $n = A_1 E + A_2 E^2 + \dots$  (con  $A_1 = 1, A_2 = -(3/2)\lambda$ , etc.), de ambas ecuaciones obtenemos

$$\omega = 1 + 3\lambda E - \frac{69}{4} \lambda^2 E^2 + \mathcal{O}(\lambda^3) \quad (6.67)$$

relación que ahora proseguimos a deducir clásicamente con objeto de establecer que el resultado perturbativo (6.47), hasta segundo orden, obedece el *principio de correspondencia*. Por (6.46) y dado que  $m = \omega = 1$ , la energía cinética clásica es

$$\frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} v^2 = E - \frac{1}{2} x^2 - \lambda x^4. \quad (6.68)$$

La amplitud  $a$  de la oscilación es el valor de  $x$  cuando  $v = 0$ ; por lo tanto  $a^2$  es la raíz positiva de

$$E - \frac{1}{2} x^2 - \lambda x^4 = 0 \quad (6.69)$$

considerada como una ecuación cuadrática en  $x^2$  y, digamos,  $-b^2$  su raíz negativa:

$$a^2 = \frac{1}{4\lambda} \left( \sqrt{1 + 16\lambda E} - 1 \right) \quad (6.70)$$

$$-b^2 = -\frac{1}{4\lambda} \left( \sqrt{1 + 16\lambda E} + 1 \right). \quad (6.71)$$

De este modo  $v^2$  puede expresarse como

$$v^2 = 2\lambda(a^2 - x^2)(b^2 + x^2). \quad (6.72)$$

El período  $T$  de la oscilación será entonces

$$T = \frac{2\pi}{\omega} = 4 \int_0^a \frac{dx}{v} = \frac{4}{\sqrt{2\lambda}} \int_0^a \frac{dx}{\sqrt{(a^2 - x^2)(b^2 + x^2)}}. \quad (6.73)$$

Al hacer el cambio de variable  $x = a \cos \theta$ , esta expresión se convierte en

$$T = \frac{2\pi}{\omega} = \frac{4}{\sqrt{2\lambda(a^2 + b^2)}} \int_0^{\pi/2} \frac{d\theta}{\sqrt{1 - k^2 \sin^2 \theta}} \quad (6.74)$$

$$\equiv \frac{4}{\sqrt{2\lambda(a^2 + b^2)}} K(k) = \frac{4K(k)}{(1 + 16\lambda E)^{1/4}} \quad (6.75)$$

$$k^2 = \frac{a^2}{a^2 + b^2} = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{1}{\sqrt{1 + 16\lambda E}} \right) \quad (6.76)$$

donde definimos la *integral elíptica completa*  $K(k)$  de módulo  $k$ . Desarrollando hasta  $\mathcal{O}(k^2)$ , la frecuencia circular  $\omega$  queda como

$$\omega = 2\pi/T = \frac{\pi(1 + 16\lambda E)^{1/4}}{2K(k)} = 1 + 3\lambda E - \frac{69}{4} \lambda^2 E^2 + \mathcal{O}(\lambda^3) \quad (6.77)$$

donde usamos el resultado

$$K(k) \simeq \frac{1}{2} \pi \left[ 1 + \frac{1}{4} k^2 + \frac{9}{64} k^4 + \mathcal{O}(k^6) \right] \quad (6.78)$$

$$\simeq \frac{1}{2} \pi \left[ 1 + \lambda E - \frac{39}{4} \lambda^2 E^2 + \mathcal{O}(\lambda^3) \right]. \quad (6.79)$$

Comparando (6.59) con (6.52) comprobamos que el desarrollo perturbativo cuántico se reduce hasta orden dos al clásico para  $n \gg 1$ . Como se mencionó, el desarrollo *diverge* para toda  $\lambda$ , como lo demuestra la figura 6.2. Allí vemos que el potencial total (curva a trazos) para  $\lambda > 0$  es un *pozo* con estados ligados (estacionarios). Pero para el caso  $\lambda < 0$  sí hay estados discretos, o sea éstos *no* serán estacionarios sino que serán *resonancias*. Es decir, estados descritos por energías *complejas*, como en (1.47). Así, una serie de potencias en  $\lambda$  con coeficientes *reales*, como en (6.47), debe ser divergente para  $\lambda < 0$  y, por lo tanto, también para  $\lambda > 0$ , pues el radio de convergencia de una serie está determinado por la primera singularidad en el plano complejo de  $\lambda$ . Concluimos así que la serie (6.47) es, en el mejor de los casos, asintótica, tal y como lo es la serie de Stirling (A.11) para  $\ln z!$ . De hecho, recordando la ecuación (6.46) y sometiénola al

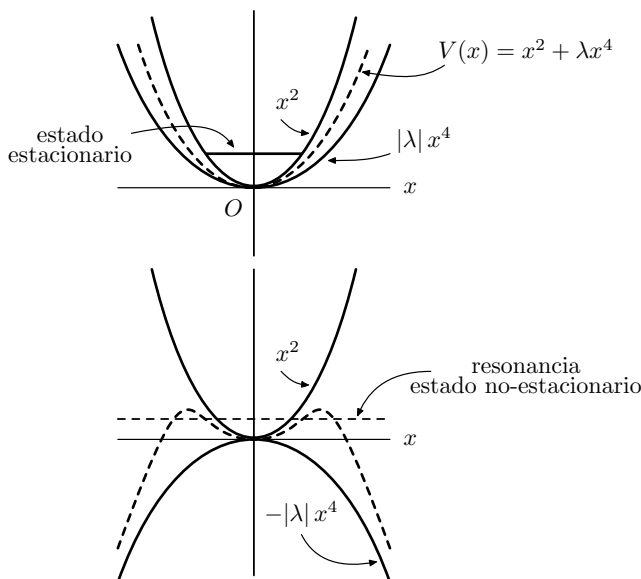


Figura 6.2

cambio de escala,

$$x \mapsto \frac{x}{\beta} \quad \Rightarrow \quad p = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \mapsto \beta p \quad (6.80)$$

tendremos que

$$H \equiv \frac{1}{2} (p^2 + x^2) + \lambda x^4 \mapsto \beta^2 \left[ \frac{1}{2} (p^2 + \beta^{-4} x^2) + \lambda \beta^{-6} x^4 \right]. \quad (6.81)$$

Si  $E_n(\alpha, \lambda)$  es el  $n$ -ésimo valor propio del Hamiltoniano  $(p^2 + \alpha x^2)/2 + \lambda x^4$ , con  $\alpha$  real y  $\lambda > 0$ , entonces, escogiendo  $\beta = \lambda^{1/6}$ ,

$$E_n(1, \lambda) = \lambda^{1/3} E_n(\lambda^{-2/3}, 1).$$

Es evidente que las energías propias del oscilador armónico cuántico, con perturbación  $\lambda x^4$ , *no* son analíticas en  $\lambda$ , es decir, no se pueden desarrollar en series de potencias de  $\lambda$ . Simon (1970) estableció, entre otras cosas, que la divergencia en la serie (6.47)

no se hace patente sino hasta términos de décimo orden en  $\lambda$ , que es una serie asintótica y que puede sumarse con aproximantes de Padé.

## 6.2. Método de Dalgarno y Lewis

Hemos visto que, salvo en ejemplos muy sencillos, puede ser muy difícil efectuar la suma infinita en (6.23) para evaluar la segunda corrección  $\epsilon_2$  a la energía. El método de Dalgarno y Lewis (1955) reduce este problema al de resolver una ecuación diferencial inhomogénea. Se parte de (6.12) y se supone que la primera corrección  $u_1$  a la función de onda puede escribirse como

$$u_1 = F u_0 \quad (6.82)$$

con  $F = F(\mathbf{r})$  una función escalar. La ecuación (6.12) es entonces el valor esperado

$$\epsilon_2 = \langle u_0 | V | u_1 \rangle = \langle u_0 | V F | u_0 \rangle. \quad (6.83)$$

Luego, la ecuación (6.7) para  $f_1 = 0$  puede reescribirse, para el caso general de una  $H_0$  central y en tres dimensiones, como

$$(V - \epsilon_1)u_0 = (\epsilon_0 - H_0)u_1 = (\epsilon_0 - H_0)F u_0 \quad (6.84)$$

$$= [F, H_0]u_0 = [F, -(\hbar^2/2m)\nabla^2 + v(r)]u_0 \quad (6.85)$$

$$= \frac{\hbar^2}{2m} [\nabla^2, F]u_0. \quad (6.86)$$

Dado que  $\nabla^2 F u_0 = F \nabla^2 u_0 + 2(\nabla u_0) \cdot (\nabla F) + u_0 \nabla^2 F$ , (6.65) se reduce a la ecuación diferencial inhomogénea deseada:

$$\frac{\hbar^2}{2m} [u_0 \nabla^2 F + 2(\nabla u_0) \cdot (\nabla F)] = (V - \epsilon_1)u_0 \quad (6.87)$$

que debe resolverse para determinar  $F$  y con ella evaluar  $\epsilon_2$  mediante (6.84).



### 6.2.1. Ejemplo. Efecto Stark

Para ilustrar el método consideremos el problema del átomo de hidrógeno en un campo eléctrico externo  $\mathcal{E}$  constante, que apunta en la dirección  $z$ . Entonces,

$$H = H_0 + V, \quad (6.88)$$

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{r} \quad V = -e\mathcal{E}z = -e\mathcal{E}r \cos \theta \quad (6.89)$$

$$u_0 = Ce^{-r/a_0} \quad (6.90)$$

$$1 = \langle u_0 | u_0 \rangle = C^2 \int d\Omega \int_0^\infty dr r^2 e^{-2r/a_0} \quad C = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \quad (6.91)$$

$$a_0 = \frac{\hbar}{me^2} \simeq 0.529 \text{Å}, \quad \epsilon_0 = -\frac{e^2}{2a_0} \simeq -13.6 \text{eV}. \quad (6.92)$$

Vemos de (6.11) que  $\epsilon_1 = 0$  ya que  $\int_{-1}^1 d\mu \mu \equiv 0$ . Sustituyendo (6.67) en (6.66) queda

$$\nabla^2 F(\mathbf{r}) - \frac{2}{a_0} \frac{\partial}{\partial r} F(\mathbf{r}) + \frac{2m}{\hbar^2} e\mathcal{E}r \cos \theta = 0. \quad (6.93)$$

Sustituyendo la función escalar  $F(\mathbf{r})$  por el desarrollo

$$F(\mathbf{r}) \equiv \sum_{n=0}^{\infty} G_n(r) P_n(\cos \theta) \quad (6.94)$$

gracias a la simetría axial del problema (independencia en el ángulo  $\phi$ ), multiplicando el resultado por  $P_1(\cos \theta)$ , integrando sobre  $\cos \theta$  de  $-1$  a  $1$  y usando (4.56) y (4.57), se obtiene  $G_n(r) = 0$  ( $n \neq 1$ ) y

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} G_1(r) - \frac{2}{r^2} G_1(r) - \frac{2}{a_0} \frac{d}{dr} G_1(r) + \frac{2m}{\hbar^2} e\mathcal{E}r = 0. \quad (6.95)$$

Si proponemos la forma  $G_1(r) = \alpha r + \beta r^2$ , encontramos la solución

$$G_1(r) = \frac{a_0 m e \mathcal{E}}{2\hbar^2} (2a_0 r + r^2). \quad (6.96)$$

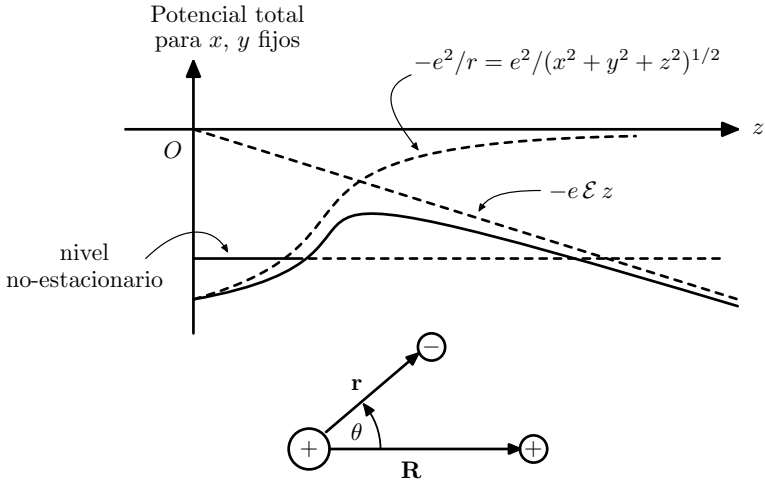


Figura 6.3

Por último, (6.69) nos da

$$F(\mathbf{r}) = G_1(r)P_1(\cos \theta) = \frac{me\mathcal{E}a_0}{\hbar^2} \left( \frac{r}{2} + a_0 \right) z \quad (6.97)$$

con lo cual (6.64) se transforma en

$$\epsilon_2 = \langle u_0 | VF | u_0 \rangle \quad (6.98)$$

$$= -\frac{ma_0e^2\mathcal{E}^2}{\pi\hbar^2a_0^3} \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^1 d\mu \mu^2 \int_0^\infty dr r^2 e^{-2r/a_0} \left( \frac{1}{2}r^3 + a_0r^2 \right) \quad (6.99)$$

$$= -\frac{4me^2\mathcal{E}^2}{3\hbar^2a_0^2} \int_0^\infty dr e^{-2r/a_0} \left( \frac{1}{2}r^5 + a_0r^4 \right) = -\frac{a}{4} a_0^3 \mathcal{E}^2 \quad (6.100)$$

donde se utilizó el resultado

$$\int_0^\infty dr r^n e^{-2r/a_0} = \left( \frac{a_0}{2} \right)^{n+1} n!. \quad (6.101)$$

Igual que en el ejemplo anterior, comentamos que la serie perturbativa (6.67),

$$\epsilon = \epsilon_0 + g_1\mathcal{E} + g_2\mathcal{E}^2 + \cdots \quad g_1 = 0 \quad g_2 = -\frac{9}{4}a_0^3 \quad \cdots \quad (6.102)$$

*no puede converger* debido a que (véase la figura 6.3(a)) también representa estados no estacionarios de energía compleja, es decir, que pueden producir *efecto túnel* hacia afuera después de un determinado tiempo. Sin embargo, la serie es de gran utilidad para su comparación con el experimento ya que la vida media en este caso resulta ser mucho más grande que la edad del universo.

**Ejercicio 6.6.** *a)* La perturbación  $V$  de un protón en el campo de un átomo de hidrógeno ubicado a una distancia  $R$  del núcleo atómico (ver figura 6.3) es  $V = e^2/R - e^2/\sqrt{R^2 + r^2 - 2Rr \cos \theta}$ , donde  $r$  es la distancia electrón-núcleo atómico y  $\theta$  es el ángulo entre este vector y  $\mathbf{R}$ . Muestre que si  $R > r$ ,

$$V = -\frac{e^2}{R} \sum_{l=1}^{\infty} \left(\frac{r}{R}\right)^l P_l(\cos \theta), \quad (6.103)$$

*b)* Use el resultado del inciso anterior para encontrar que  $\epsilon_1 = 0$ . *c)* Usando el método de Dalgarno y Lewis muestre que

$$\epsilon_2 = -\frac{e^2}{R} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(l+2)(2l+1)!}{2^{2l+1}l} \left(\frac{a_0}{R}\right)^{2l+1} \quad (6.104)$$

y *d)* que el término dominante de  $\epsilon_3$ , por (6.15), es  $\mathcal{O}(R^{-7})$ . (Nótese que el término dominante en (6.77) coincide con el corrimiento a segundo orden del efecto Stark (6.73) si interpretamos a  $-e/R^2$  como el campo  $\mathcal{E}$ .) ■

Pese a que evitó por completo la dificultad de efectuar la suma infinita en (6.23), el método de Dalgarno y Lewis aplicado al  $H_2^+$  tiene el defecto de pasar inadvertido que el estado no perturbado del ejemplo 6.6 está degenerado con grado dos: el electrón puede considerarse ligado a *cualesquiera* de los dos protones. Al tomar esto en cuenta más adelante, resultará que la serie perturbativa ya no es una serie de potencias en  $R^{-1}$ , como sucede en (6.77), sino que contiene correcciones sucesivas que dan lugar a una serie divergente.

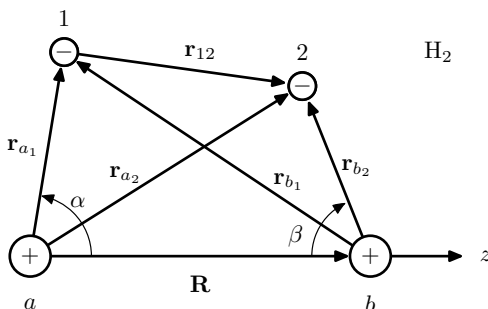


Figura 6.4

### 6.3. Interacción interatómica van der Waals

Como aplicación de la teoría de perturbaciones no degenerada deduciremos la forma de la *cola* de la interacción entre dos átomos neutros, llamada *atracción van der Waals*. Aunque el tratamiento se puede generalizar a dos átomos neutros cualesquiera, consideramos el caso más sencillo de dos átomos de hidrógeno (figura 6.4), cuyos protones  $a$  y  $b$  se alinean a lo largo de eje  $z$ . Todas las interacciones elementales son repulsiones o atracciones coulombianas, de modo que

$$H = H_0 + V \quad (6.105)$$

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{b2}} \quad (6.106)$$

$$V = e^2 \left( \frac{1}{R} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} + \frac{1}{r_{12}} \right). \quad (6.107)$$

Aquí,  $\nabla_i$  se refiere a las coordenadas del  $i$ -ésimo electrón, respecto a un sistema de referencia fijo (digamos, el laboratorio). Si tomamos el vector  $\mathbf{R}$  fijo (*aproximación de Born-Oppenheimer*), convertimos a  $R$  en un simple parámetro (o número) en vez de un operador, anulando el término correspondiente en la energía cinética. Si  $R > r_{a1}$  y  $\hat{\mathbf{R}} = \mathbf{R}/R$ , y usando las expresiones

explícitas (A.8) para los polinomios de Legendre, tendremos que

$$\frac{1}{r_{b1}} \equiv \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}_{a1}|} = \frac{1}{R} \sum_{l=0}^{\infty} \left( \frac{r_{a1}}{R} \right)^l P_l(\cos \alpha) \quad (6.108)$$

$$= \frac{1}{R} + \frac{(\mathbf{r}_{a1} \cdot \hat{\mathbf{R}})}{R^2} + \frac{3(\mathbf{r}_{a1} \cdot \hat{\mathbf{R}})^2 - r_{a1}^2}{2R^3} + \dots \quad (6.109)$$

donde los términos sucesivos en el miembro derecho son llamados monopolo, dipolo, cuadrupolo (o dipolo-dipolo), etcétera. Análogamente,

$$\begin{aligned} \frac{1}{r_{12}} \equiv \frac{1}{|\mathbf{R} + \mathbf{r}_{b2} - \mathbf{r}_{a1}|} &= \frac{1}{R} + \frac{(\mathbf{r}_{a1} - \mathbf{r}_{b2}) \cdot \hat{\mathbf{R}}}{R^2} \\ &+ \frac{3[(\mathbf{r}_{a1} - \mathbf{r}_{b2}) \cdot \hat{\mathbf{R}}]^2 - (\mathbf{r}_{a1} - \mathbf{r}_{b2})^2}{2R^3} + \dots \end{aligned} \quad (6.110)$$

$$\frac{1}{r_{a2}} \equiv \frac{1}{|\mathbf{R} + \mathbf{r}_{b2}|} = \frac{1}{R} - \frac{(\mathbf{r}_{b2} \cdot \hat{\mathbf{R}})}{R^2} + \frac{3(\mathbf{r}_{b2} \cdot \hat{\mathbf{R}})^2 - r_{b2}^2}{2R^3} + \dots \quad (6.111)$$

Sustituyendo en (6.78), se tiene que la perturbación es

$$\begin{aligned} V = e^2 \left[ -\frac{3(\mathbf{r}_{b2} \cdot \hat{\mathbf{R}})^2 - r_{b2}^2}{2R^3} - \frac{3(\mathbf{r}_{a1} \cdot \hat{\mathbf{R}})^2 - r_{a1}^2}{2R^3} \right. \\ \left. + \frac{3[(\mathbf{r}_{a1} - \mathbf{r}_{b2}) \cdot \hat{\mathbf{R}}]^2 - (\mathbf{r}_{a1} - \mathbf{r}_{b2})^2}{2R^3} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{R^4}\right) \right] \end{aligned} \quad (6.112)$$

que inicia con términos  $\mathcal{O}(R^{-3})$  en vez de  $\mathcal{O}(R^{-2})$ , como en el caso del  $H_2^+$  de (6.76). El término de  $\mathcal{O}(R^{-3})$  en (6.82) se llama la energía de *interacción dipolar*.

**Ejercicio 6.7.** Llamando a las coordenadas electrónicas  $\mathbf{r}_1 = (x_1, y_1, z_1)$  y  $\mathbf{r}_2 = (x_2, y_2, z_2)$ , demuestre que (6.82) se simplifica a

$$V = -e^2 \left[ \frac{2z_1 z_2 - x_1 x_2 - y_1 y_2}{R^3} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{R^4}\right) \right]. \quad (6.113) \quad \blacksquare$$

Procedamos ahora a calcular por teoría de perturbaciones la energía de interacción *cuántica* entre dos átomos de hidrógeno. La corrección a primer orden para *R grande* es entonces

$$\epsilon_1 = \langle u_0(1)u_0(2) | V | u_0(1)u_0(2) \rangle, \quad (6.114)$$

donde suponemos que en los átomos no perturbados cuyo Hamiltoniano es el operador  $H_0$  en (6.78), los electrones 1 y 2 se encuentran en sus estados fundamentales  $u_0(1)$  y  $u_0(2)$ , respectivamente. Luego, por ejemplo, el valor esperado de  $x_1x_2$  es

$$\begin{aligned} \langle u_0(1)u_0(2) | x_1x_2 | u_0(1)u_0(2) \rangle &= \left[ \int d^3\mathbf{r}_1 u_0^2(\mathbf{r}_1) x_1 \right]^2 \\ &= \left[ \int_0^\infty dr_1 r_1^2 u_0^2(r_1) \int d\Omega_1 r_1 \sqrt{\frac{2\pi}{3}} \right. \\ &\quad \left. \times \left( Y_{1-1}(\Omega_1) - Y_{1+1}(\Omega_1) \right) \right]^2 = 0 \end{aligned} \quad (6.115)$$

ya que  $\int d\Omega_1 Y_{00}(\Omega_1) Y_{1m}(\Omega_1) = 0$  por (4.62). Además se usaron (4.60) y (4.61) para escribir  $x_1 = r_1 \sin \theta_1 \cos \theta_1$  en términos de los armónicos esféricos de orden  $l = 1$ , ecuación (4.37). Análogamente se anulan los valores esperados de  $y_1y_2$  y  $z_1z_2$  [cambiando los ejes y siguiendo el mismo argumento que llevó a (6.85)]. Por lo tanto,

$$\epsilon_1 = 0. \quad (6.116)$$

Considerando el orden siguiente, de (6.23) se tiene que

$$\epsilon_2 = \sum_{n=2}^{\infty} \frac{|\langle u_0(1)u_0(2) | V | u_n(1)u_n(2) \rangle|^2}{\epsilon_0 - E_n} = - \frac{|\text{constante}|}{R^6} \quad (6.117)$$

donde  $u_n(i)$  se refiere al  $n$ -ésimo estado excitado del  $i$ -ésimo electrón,  $\epsilon_0$  a su energía fundamental (6.67) y  $E_n$  a la  $n$ -ésima energía excitada (5.49). Como  $\epsilon_0 - E_n < 0$  para toda  $n = 2, 3, \dots$  y dado el resultado (6.83), se tiene la última igualdad que es la

*cola atractiva* interatómica van der Waals, que resulta de un alcance mucho más corto que el largo alcance coulombiano  $R^{-1}$  que se tendría si los átomos *no* fueran eléctricamente neutros. Todos los potenciales interatómicos modernos tienen el comportamiento de tipo van der Waals para  $R$  grande.

## 6.4. Teoría para niveles degenerados

Cuando el estado base no perturbado de nuestro problema es degenerado, la teoría desarrollada hasta aquí pierde su validez, pues expresiones como (6.23) tendrían términos divergentes al ocurrir en los denominadores que  $E_s = E_n$ , aun cuando  $n \neq s$ . Entonces se requiere un nuevo formalismo, que veremos primero para el caso de degeneración *doble* y luego para degeneración *múltiple*.

### 6.4.1. Degeneración doble

Supongamos que

$$H = H_0 + \lambda V \quad H_0 \begin{Bmatrix} u_1^0 \\ u_2^0 \end{Bmatrix} = \epsilon_0 \begin{Bmatrix} u_1^0 \\ u_2^0 \end{Bmatrix} \quad (6.118)$$

$$\langle u_i^0 | u_j^0 \rangle = \delta_{ij} \quad i, j = 1, 2. \quad (6.119)$$

Tomaremos la combinación lineal de estos dos estados no perturbados degenerados,

$$c_1 u_1^0 + c_2 u_2^0 \equiv \psi \quad (6.120)$$

y exigiremos que a *primer orden*

$$(H_0 + \lambda V)\psi = (\epsilon_0 + \lambda \epsilon_1)\psi. \quad (6.121)$$

Sustituyendo (6.88) y (6.89) en (6.90), tendremos

$$V\psi = \epsilon_1 \psi \quad (6.122)$$

$$c_1 V u_1^0 + c_2 V u_2^0 = \epsilon_1 c_1 u_1^0 + \epsilon_1 c_2 u_2^0. \quad (6.123)$$

[Nótese que la *combinación*  $\psi$  juega el papel de la  $u_0$  en la teoría no degenerada, donde  $\epsilon_1 = \langle u_0 | V | u_0 \rangle$ , en tanto que aquí  $\epsilon_1 = \langle \psi | V | \psi \rangle / \langle \psi | \psi \rangle$  por (6.91).] Multiplicando (6.91) por  $u_1^0$ , integrando, repitiendo el mismo proceso con  $u_2^0$  y definiendo

$$V_{ij} \equiv \langle u_i^0 | V | u_j^0 \rangle \quad i, j = 1, 2 \quad (6.124)$$

se llega a las dos ecuaciones algebraicas

$$c_1 V_{11} + c_2 V_{12} = c_1 \epsilon_1$$

$$c_1 V_{21} + c_2 V_{22} = c_2 \epsilon_1$$

o bien

$$\begin{pmatrix} V_{11} & V_{12} \\ V_{21} & V_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \epsilon_1 \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}. \quad (6.125)$$

Por la regla de Kramer existen soluciones  $(c_1, c_2)$  no-triviales (es decir, diferentes de cero) sólo si se anula el determinante

$$\begin{vmatrix} V_{11} - \epsilon_1 & V_{12} \\ V_{21} & V_{22} - \epsilon_1 \end{vmatrix} = 0. \quad (6.126)$$

Esto nos lleva a una ecuación cuadrática en  $\epsilon_1$ , con soluciones

$$\epsilon_1^{(\pm)} = \frac{1}{2}(V_{11} + V_{22}) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(V_{11} - V_{22})^2 + 4V_{12}^2}. \quad (6.127)$$

Estas a su vez permiten extraer el valor del *cociente*  $c_1/c_2$  en (6.93), que junto con la normalización

$$\langle \psi | \psi \rangle = 1 \quad \Rightarrow \quad c_1^2 + c_2^2 = 1 \quad (6.128)$$

fijan los valores de  $c_1$  y  $c_2$ . **a) El ion  $\text{H}_2^+$**  Como aplicación de la teoría de perturbaciones con degeneración de orden *dos*, recordemos el problema del  $\text{H}_2^+$  (6.76), la “molécula” mas elemental, donde el electrón puede considerarse ligado a uno al otro protón. Así, dependiendo de que coloquemos el origen del sistema de coordenadas en el protón 1 o en el protón 2, tendremos (figura 6.5)



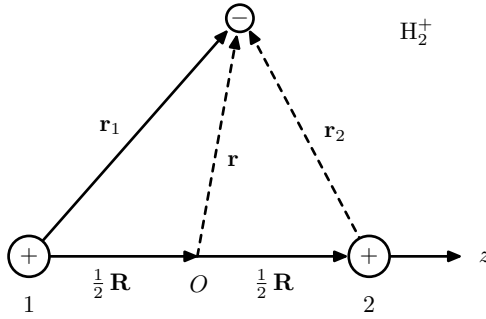


Figura 6.5

$$H = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{r_1}^2 - \frac{e^2}{r_1} \right) + \left( \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{r_2} \right) \equiv H_0 + V \quad (6.129)$$

$$= \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{r_2}^2 - \frac{e^2}{r_2} \right) + \left( \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{r_1} \right) \equiv H'_0 + V'. \quad (6.130)$$

En consecuencia,  $(\epsilon_0 - H_0)u_1^0(\mathbf{r}_1) = 0 = (\epsilon_0 - H'_0)u_2^0(\mathbf{r}_2)$  y en vez de (6.91) tendremos las dos ecuaciones

$$V\psi = \epsilon_1\psi$$

$$V'\psi = \epsilon_1\psi.$$

Multiplicando e integrando la primera ecuación por  $u_1^0(\mathbf{r}_1)$ , y la segunda por  $u_2^0(\mathbf{r}_2)$ , obtenemos

$$\begin{pmatrix} V_{11} & V_{12} \\ V'_{21} & V'_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \epsilon_1 \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}. \quad (6.131)$$

Escribiendo  $V_{11} = V'_{22}$  y  $V_{12} = V'_{21}$  tendremos para el corrimiento en la energía a primer orden, en vez de (6.95),

$$\epsilon_1^{\pm} = V_{11} \pm V_{12} \quad (6.132)$$

$$V_{11} \equiv \int d^3\mathbf{r}_1 u_1^0(\mathbf{r}_1) \left( \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{r_2} \right) u_1^0(\mathbf{r}_1) \equiv \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{a_0} C(R) \quad (6.133)$$

$$V_{12} \equiv \int d^3\mathbf{r}_1 u_1^0(\mathbf{r}_1) \left( \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{r_2} \right) u_2^0(\mathbf{r}_2) \equiv \frac{e^2}{R} S(R) - \frac{e^2}{a_0} I(R) \quad (6.134)$$

$$C(R) \equiv a_0 \int d^3\mathbf{r}_1 \frac{u_1^0(\mathbf{r}_1)^2}{r_2} = \frac{a_0}{R} \left[ 1 - \left( 1 + \frac{R}{a_0} \right) e^{-2R/a_0} \right] \quad (6.135)$$

$$S(R) \equiv \int d^3\mathbf{r}_1 u_1^0(\mathbf{r}_1) u_2^0(\mathbf{r}_2) = \left[ 1 + \frac{R}{a_0} + \frac{1}{3} \left( \frac{R}{a_0} \right)^3 \right] e^{-R/a_0} \quad (6.136)$$

$$I(R) \equiv a_0 \int d^3\mathbf{r}_1 \frac{u_1^0(\mathbf{r}_1) u_2^0(\mathbf{r}_2)}{r_2} = \left( 1 + \frac{R}{a_0} \right) e^{-R/a_0}. \quad (6.137)$$

Las integrales, llamadas integrales de *centro doble*, se evaluarán en el capítulo 8. Es fácil ver que en el límite para  $R$  grande

$$\epsilon_1^{(\pm)} = V_{11} \pm V_{12} \xrightarrow{R/a_0 \rightarrow \infty} \mp \frac{2}{3} \frac{e^2}{R} \left( \frac{R}{a_0} \right)^2 e^{-R/a_0}. \quad (6.138)$$

Notemos que ahora la corrección *no* se puede expresar en serie de potencias de  $R^{-1}$ , como en (6.77) con base en la teoría (no degenerada) de Dalgarno y Lewis. El comportamiento dado en (6.100) debe compararse con el resultado exacto (2.65) para el pozo cuadrado doble, figura 2.8, así como con el resultado para el potencial *delta doble* del ejemplo 2.4. Por último mencionamos que el mismo tipo de singularidad (llamado *esencial*) se observa en el coeficiente de transmisión (2.41) para una barrera cuadrada de ancho  $a$ , en el límite  $a \rightarrow \infty$  ( $1/a \rightarrow 0$ ), o bien  $\hbar \rightarrow 0$ .

**Ejercicio 6.8.** *a)* Comprobar el resultado (6.100). *b)* Hacer un dibujo del problema del  $H_2^+$  (semejante al de la figura 2.8) para ilustrar que

también aquí se trata de un efecto túnel que hace surgir el exponencial. ■

### 6.4.2. Degeneración múltiple

Si la degeneración en el estado fundamental no perturbado es de orden  $f$ , entonces

$$(\epsilon_0 - H_0)u_i^0 = 0 \quad \langle u_i^0 | u_j^0 \rangle = \delta_{ij} \quad i, j = 1, 2, \dots, f. \quad (6.139)$$

Construimos la función

$$\psi = \sum_{i=1}^f c_i u_i^0 \quad \langle \psi | \psi \rangle = 1 \quad \Rightarrow \quad \sum_{i=1}^f c_i^2 = 1. \quad (6.140)$$

En vez de la matriz de  $2 \times 2$  en (6.92), tendremos la matriz  $\mathbf{V}$  de  $f \times f$  constituida por los elementos  $\{V_{ij} | i, j = 1, 2, \dots, f\}$ , y en vez de (6.93)

$$\mathbf{V}\mathbf{C} = \epsilon_1 \mathbf{C} \quad (6.141)$$

con  $\mathbf{C}$  un vector columna de las  $f$  componentes  $c_1, c_2, \dots, c_f$ . Por la regla de Kramer se tiene

$$\det[V_{ij} - \epsilon_1 \delta_{ij}] = 0 \quad (6.142)$$

que al desarrollarse da una ecuación de grado  $f$  con  $f$  raíces  $\epsilon_1^{(i)}$  ( $i = 1, 2, \dots, f$ ), las cuales al sustituirse en (6.103) permiten la determinación de los  $(f - 1)$  cocientes  $c_1/c_2, c_2/c_3, \dots, c_{f-1}/c_f$  que, junto con la segunda relación (6.102), fijarán el valor de todos los coeficientes  $c_i$ . **a) El efecto Stark en**

**H excitado** En el primer nivel excitado  $n = 2$  del átomo de hidrógeno tenemos, por (5.50) y haciendo caso omiso del espín, una degeneración  $f = n^2 = 4$ . Los estados degenerados serán  $(nlm) = (200), (210), (211)$  y  $(21-1)$  de modo que

$$u_i^0(\mathbf{r}) = \{R_{20}(r)Y_{00}(\theta, \phi), R_{21}(r)Y_{1m}(\theta, \phi) | m = 0, 1, -1\} \quad (6.143)$$



en un potencial espacialmente periódico en el que se encuentra un electrón casi libre, es decir, con energía cinética muy superior al valor máximo del potencial. Este último tiene periodicidad  $d$  y longitud  $L = Nd$ . Por lo tanto

$$V(x) = V(x + d) \equiv \sum_{m=-[N/2]}^{[N/2]} V_m e^{i2\pi m x/d} \quad (6.146)$$

$$V_m \equiv \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} dx V(x) e^{-i2\pi m x/d} \quad (6.147)$$

$$V_0 \equiv \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} dx V(x) = 0 \quad (6.148)$$

donde la primera suma es una descomposición de Fourier. Usando la representación

$$\int_{-L/2}^{L/2} dx e^{i2\pi m x/d} = L \delta_{m0} \quad (6.149)$$

se define  $V_0 = 0$  eligiendo apropiadamente la base del eje de energías. Por (2.85) esto permite escribir la función de onda como

$$\psi_K(x) = e^{iKx} v_K(x) \quad v_K(x) \equiv v_K(x + d) \quad (6.150)$$

$$K = \frac{2\pi}{L} n \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \begin{cases} +N/2 \\ -(N-1)/2 \end{cases} \quad (6.151)$$

Si la energía del electrón es grande respecto al potencial,  $E \gg \max\{V(x)\}$ , el Hamiltoniano total es  $H = H_0 + V$  y el problema no perturbado queda definido por

$$H_0 \simeq -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \quad E_n^{(0)} = \frac{\hbar^2 K_n^2}{2m} = \frac{\hbar^2 n^2}{2mL^2} \quad (6.152)$$

$$u_0(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{iK_n x} \equiv \langle x | K_n \rangle. \quad (6.153)$$

Los estados propios no perturbados están ortonormalizados, pues

$$\langle K_n | K_m \rangle = \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} dx e^{i(K_m - K_n)x} \quad (6.154)$$

$$= \frac{\sin[(K_m - K_n)L/2]}{(K_m - K_n)L/2} = \frac{\sin \pi(m - n)}{\pi(m - n)} = \delta_{mn} \quad (6.155)$$

donde se usó el resultado  $K_n = 2\pi n/L$  de (6.111). La corrección a primer orden en la energía se anula ya que, por (6.108),

$$\langle K_n | V | K_n \rangle = \frac{1}{L} \sum_{m=-[(N-1)/2]}^{[N/2]} V_m \int_{-L/2}^{L/2} dx e^{i2\pi mx/d} = V_0 = 0. \quad (6.156)$$

Ahora bien, según la teoría no degenerada tenemos que la función de onda a primer orden es, por (6.4) y (6.23),

$$u(x) = u_0(x) + u_1(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} \left( e^{iK_m x} + \sum_{\substack{n=-[(N-1)/2] \\ n \neq m}}^{[N/2]} \frac{V_{nm} e^{iK_n x}}{E_n^0 - E_m^0} \right) \quad (6.157)$$

$$V_{nm} \equiv \langle K_n | \sum_{l=0, \pm 1, \dots}^N V_l e^{i2\pi l x/d} | K_m \rangle = \sum_l V_l \langle K_n | K_m + 2\pi l/d \rangle \quad (6.158)$$

$$= \sum_l V_l \delta_{K_n, K_m + 2\pi l/d} \quad (6.159)$$

donde se usó (6.113) en el último paso. Esto significa que el denominador en (6.115) *se anula* cuando  $K_m^2 = K_n^2 = (K_m + 2\pi l/d)^2$ , o sea, cuando

$$K_m d + \pi l = 0. \quad (6.160)$$

Esta es la condición para que exista *degeneración* en el proble-

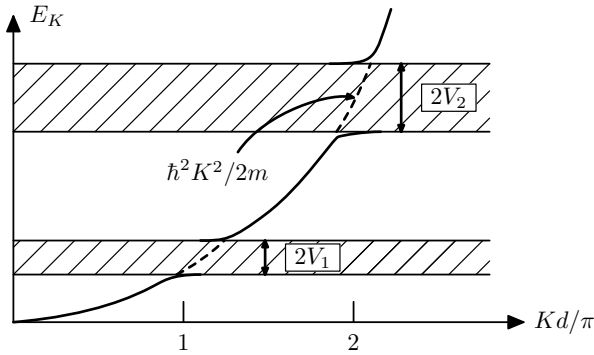


Figura 6.7

ma. Siendo así, tomaremos como la función de onda (6.89), la combinación lineal de estados no perturbados dada por

$$\psi(x) = c_1 e^{iK_m x} + c_2 e^{-iK_m x}. \quad (6.161)$$

Ya que  $V_{\pm K_m, \pm K_m} = V_0 = 0$  y  $V_{\pm K_m, \mp K_m} = V_l$ , por (6.114), (6.115) y (6.116) la ecuación (6.93) se reduce a

$$\begin{pmatrix} V_{K_m, K_m} - \epsilon_1 & V_{K_m, -K_m} \\ V_{-K_m, K_m} & V_{-K_m, -K_m} - \epsilon_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\epsilon_1 & V_l \\ V_l & -\epsilon_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0 \quad (6.162)$$

con  $K_m = -\pi l/d$ . Igualando el determinante a cero tenemos

$$\epsilon_1 = \pm V_l. \quad (6.163)$$

En consecuencia, usando (6.118) y (6.119) se tiene que

$$\frac{c_2}{c_1} = \frac{\epsilon_1}{V_l} = \pm 1. \quad (6.164)$$

La función (6.117) resulta entonces

$$\psi(x) = c_1 (e^{iK_m x} \pm e^{-iK_m x}) = \begin{cases} 2c_1 \cos K_m x \\ 2c_2 \sin K_m x. \end{cases} \quad (6.165)$$

Es decir, son *dos ondas estacionarias* correspondientes a las dos energías. A primer orden, el electrón en el campo del potencial periódico (6.108) puede poseer las energías

$$E_{K_m}^{(\pm)} = \frac{\hbar^2 K_m^2}{2m} \pm V_l \quad K_m = -\frac{\pi l}{d} \quad l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (6.166)$$

La figura 6.7 muestra las bandas de energía que son permitidas y prohibidas (sombreadas) para el electrón.

**Ejercicio 6.10.** *a)* Verificar que la función (6.115) tiene la forma de Bloch dada en (2.85). *b)* Estimar las anchuras de las brechas prohibidas para una partícula en el potencial  $V(x) = 2V_0 \cos(2\pi x/d)$ . [*Sugerencia:* exprese el coseno en exponenciales.] ■

## 6.5. Teoría perturbativa para muchos cuerpos

Antes de concluir este capítulo formularemos la teoría perturbativa para problemas de muchos cuerpos, donde se desea calcular, a partir de primeros principios, es decir, a partir de un Hamiltoniano dado, la energía del estado fundamental perturbado. Supóngase el caso general de  $N$  cuerpos que interactúan entre sí a través de potenciales  $v_{ij}$ , por parejas, sujetos a un potencial común  $\sum_{i=1}^N W_i$  (o sea, periódico y simplemente confinado a una región del espacio). Entonces,

$$H = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + W_i \right) + \sum_{i < j}^N v_{ij} \quad (6.167)$$

$$= \sum_{i=1}^N \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + W_i + U_i \right) + \sum_{i < j}^N v_{ij} - \sum_{i=1}^N U_i \quad (6.168)$$

$$\equiv H_0 + V. \quad (6.169)$$

En la segunda ecuación sumamos (y restamos) un campo medio común  $U_i$  que integra por un lado el Hamiltoniano no perturbado  $H_0$ , y por otro la interacción *residual*  $V$  de la perturbación. Suponiendo que  $H_0$  tiene solución, es decir, que conocemos sus



estados y energía propia (dado que es un operador de *un* solo cuerpo),

$$(\epsilon_n - H_0)\phi_n = 0 \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad (6.170)$$

$$\langle \phi_n | \phi_m \rangle = \delta_{nm} \quad (6.171)$$

donde hemos supuesto ortonormalidad. Nos interesa conocer el estado propio base del Hamiltoniano completo

$$(E_0 - H)\psi_0 = 0. \quad (6.172)$$

Suponiendo que  $H_0$  es hermitiano, se tiene la relación

$$\langle \phi_n | H_0 | \psi_0 \rangle = \epsilon_n \langle \phi_n | \psi_0 \rangle \quad (6.173)$$

y, usando (6.125),

$$\langle \phi_n | H_0 | \psi_0 \rangle + \langle \phi_n | V | \psi_0 \rangle = E_0 \langle \phi_n | \psi_0 \rangle. \quad (6.174)$$

El corrimiento *total* en la energía será entonces

$$\Delta E_0 \equiv E_0 - \epsilon_0 = \frac{\langle \phi_0 | V | \psi_0 \rangle}{\langle \phi_0 | \psi_0 \rangle} \equiv \langle \phi_0 | V | \Psi_0 \rangle \quad (6.175)$$

de modo que

$$\langle \phi_0 | \Psi_0 \rangle \equiv \frac{\langle \phi_0 | \psi_0 \rangle}{\langle \phi_0 | \psi_0 \rangle} = 1. \quad (6.176)$$

Definimos ahora los *operadores de proyección*  $P$  y  $Q$  como

$$P \equiv |\phi_0\rangle \langle \phi_0| \quad Q \equiv \sum_{n \neq 0}^{\infty} |\phi_n\rangle \langle \phi_n|, \quad (6.177)$$

Por la ortogonalidad de  $\{\phi_n\}$  supuesta en (6.124) y la normalización (6.129), estos operadores son tales que

$$P|\phi_0\rangle = |\phi_0\rangle \quad P|\phi_n\rangle = 0 \quad n \neq 0 \quad (6.178)$$

$$Q|\phi_0\rangle = 0 \quad P|\Psi_0\rangle = |\phi_0\rangle. \quad (6.179)$$

Si suponemos además completez del conjunto  $\{\phi_n : n = 0, 1, 2, \dots\}$ , tendremos que

$$P + Q = \sum_{n=0}^{\infty} |\phi_n\rangle \langle \phi_n| = 1. \quad (6.180)$$

La ecuación de Schrödinger total es ahora

$$(E_0 - H_0) |\Psi_0\rangle = V |\Psi_0\rangle. \quad (6.181)$$

Introduciendo un *parámetro*  $\epsilon$  con unidades de energía, esta ecuación equivale a

$$(\epsilon - H_0) |\Psi_0\rangle = (\epsilon - E_0 + V) |\Psi_0\rangle. \quad (6.182)$$

Usando (6.132) podemos descomponer el estado base, estado propio del Hamiltoniano exacto, que aún es desconocido,

$$|\Psi_0\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} a_n |\phi_n\rangle = |\phi_0\rangle + Q |\Psi_0\rangle \quad a_n \equiv \langle \phi_n | \Psi_0 \rangle \quad (6.183)$$

donde se usó (6.132). La ecuación (6.134) puede reescribirse ahora como

$$|\Psi_0\rangle = \frac{1}{\epsilon - H_0} (\epsilon - E_0 + V) |\Psi_0\rangle \quad (6.184)$$

y sustituyéndola en el miembro derecho de (6.135) deja

$$|\Psi_0\rangle = |\phi_0\rangle + Q \frac{1}{\epsilon - H_0} (\epsilon - E_0 + V) |\Psi_0\rangle \equiv |\phi_0\rangle + G |\Psi_0\rangle. \quad (6.185)$$

Iterando el miembro derecho de la ecuación anterior, obtenemos

$$|\Psi_0\rangle = |\phi_0\rangle + G |\phi_0\rangle + G^2 |\phi_0\rangle + \dots \quad (6.186)$$

$$= \sum_{m=0}^{\infty} \left[ \frac{Q}{\epsilon - H_0} (\epsilon - E_0 + V) \right]^m |\phi_0\rangle. \quad (6.187)$$

Sustituyendo esta expresión en (6.128) obtenemos el corrimiento total en la energía:

$$\Delta E_0 = E_0 - \epsilon_0 = \langle \phi_0 | V | \Psi_0 \rangle \quad (6.188)$$

$$= \sum_{m=0}^{\infty} \langle \phi_0 | V \left[ \frac{Q}{\epsilon - H_0} (\epsilon - E_0 + V) \right]^m | \phi_0 \rangle. \quad (6.189)$$

Las ecuaciones (6.138) y (6.139) proporcionan las dos formas de la teoría a perturbativa: la teoría de *Rayleigh-Schrödinger* (RS) que denominamos teoría no degenerada, y la de Brillouin-Wigner (BW). Ambas se obtienen eligiendo el parámetro  $\epsilon$  igual a  $\epsilon_0$  y  $E_0$ , respectivamente.

## DISPERSIÓN

Hasta ahora, con excepción de la transmisión por barreras, hemos estudiado principalmente los *estados ligados* de sistemas cuánticos. En este capítulo analizaremos fenómenos de dispersión, relacionados con *estados no ligados del continuo* de energías, asociados a un potencial que actúa como centro dispersor de un haz de partículas.

### 7.1. La ecuación integral

Partimos de la ecuación de Schrödinger para una partícula de masa  $m_1$ , en el campo de potencial  $V(\mathbf{r})$  producido por otra partícula de masa  $m_2$ , siendo  $\mathbf{r}$  la separación entre ambas. Entonces por (4.12) se tiene,

$$(\nabla^2 + k^2)\psi(\mathbf{r}) = \frac{2\mu}{\hbar^2} V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) \quad (7.1)$$

$$\mu \equiv \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad k^2 \equiv \frac{2\mu}{\hbar^2} E > 0. \quad (7.2)$$

Vemos que el problema se reduce al de *una* partícula de masa efectiva (o reducida)  $\mu$  en el campo  $V(\mathbf{r})$ . Si éste campo de potencial es de *corto alcance*, a saber  $V(\mathbf{r}) = 0$  para  $r > d$ , una distancia finita, entonces (7.1) se reduce a

$$(\nabla^2 + k^2)\phi(\mathbf{r}) = 0 \quad r > d \quad (7.3)$$

$$\phi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}. \quad (7.4)$$

La ecuación diferencial (7.1) y su *condición a la frontera* (7.2) pueden incorporarse en una sola *ecuación integral*, llamada de

Lippman-Schwinger . Las ecuaciones (7.1) y (7.2) son del tipo

$$(\nabla^2 + k^2)\Psi(\mathbf{r}) = \frac{2\mu}{\hbar^2}V(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}) \quad (\nabla^2 + k^2)\phi(\mathbf{r}) = 0. \quad (7.5)$$

Definimos la función *kernel*\*  $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  tal que

$$(\nabla^2 + k^2)G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (7.6)$$

Entonces, la solución general de (7.3) podrá escribirse como la ecuación integral

$$\Psi(\mathbf{r}) = \phi(\mathbf{r}) + \int d^3r' G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \frac{2\mu}{\hbar^2}V(\mathbf{r}')\Psi(\mathbf{r}') \quad (7.7)$$

como puede verificarse de inmediato aplicando el operador  $(\nabla^2 + k^2)$ , y usando (7.3) y (7.4). En (7.5) la función incógnita  $\Psi(\mathbf{r})$  aparece también en la integral y por lo tanto se le llama una ecuación de Fredholm de *segunda* especie. Procedemos a calcular el *kernel*  $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  que por (7.4) debe ser una cantidad *sin* dinámica, es decir, puramente cinética. La ecuación (7.4) se escribe entonces como

$$\begin{aligned} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= (\nabla^2 + k^2)^{-1} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \\ &= (\nabla^2 + k^2)^{-1} \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3q [e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} ]^{-1} \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3q \frac{e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')}}{-q^2 + k^2} \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^\infty dq \frac{q^2}{k^2 - q^2} \int_{-1}^1 d\mu e^{iq|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|\mu} \int_0^{2\pi} d\phi \\ &= \frac{i}{4\pi^2 |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^\infty dq \frac{q e^{iq|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}}{(q - k - \frac{i\epsilon}{2k})(q + k + \frac{i\epsilon}{2k})} \end{aligned} \quad (7.8)$$

donde en el último paso introducimos la infinitesimal real  $\epsilon$  para alejar del eje real los polos en  $q = \pm k$  por una cantidad imaginaria  $\mp i\epsilon/2k$ . Esta se hará tender a cero, como se puede ver en

---

\* Núcleo integral.

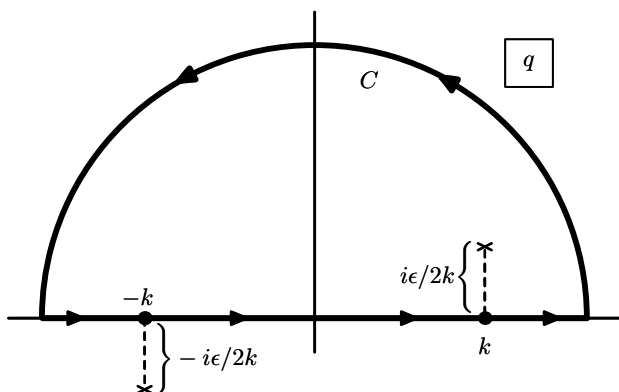


Figura 7.1

la figura 7.1. Convirtiendo el camino de integración en (7.6) del eje real  $(-\infty, +\infty)$  al contorno cerrado  $C$  de la figura, y usando el teorema del residuo, obtenemos el resultado

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{4\pi |\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}. \quad (7.9)$$

**Ejercicio 7.1.** Comprobar el resultado (7.7) usando el teorema del residuo con el contorno de la figura 7.1. ■

Usando (7.7) en (7.5) llegamos a la ecuación de Lippman-Schwinger:

$$\psi(\mathbf{r}) = \phi(\mathbf{r}) - \frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \int d^3\mathbf{r}' \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} V(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}'). \quad (7.10)$$

Esta ecuación integral sustituirá a la ecuación diferencial de Schrödinger (7.1) con la condición (7.2). Para puntos  $\mathbf{r}$  en el espacio tales que  $r \gg d$ , donde dijimos que  $V(\mathbf{r})$  se anula, y por

la ley de los cosenos el kernel se reduce a

$$\frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} = \frac{\exp\left(ikr\sqrt{1+[r'/r]^2-2[r'/r]\cos\alpha}\right)}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \quad (7.11)$$

$$\lim_{r \gg d, r'} \frac{e^{ik(r-r'\cos\alpha)}}{r} \equiv \frac{e^{i(kr-\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}')}}{r} \quad (7.12)$$

donde

$$\mathbf{k}' \equiv k \frac{\mathbf{r}}{r} \quad \mathbf{r} \cdot \mathbf{r}' = rr' \cos \alpha.$$

Sustituyendo esta forma aproximada en (7.8) obtenemos la forma asintótica de la función de onda total como

$$\psi(\mathbf{r}) \xrightarrow{r \gg d} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + f(\theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r} \equiv \psi_{inc} + \psi_{disp} \quad (7.13)$$

$$f(\theta, \phi) \equiv -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \int d^3r' e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}'} V(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') = -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \langle \phi' | V | \psi \rangle. \quad (7.14)$$

Esta aparece como la superposición de una onda incidente  $\psi_{inc}(\mathbf{r}) \equiv e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$  más una onda dispersada  $\psi_{disp}(\mathbf{r}) \equiv f(\theta, \phi) e^{ikr}/r$ . Esta última es una onda esférica saliente multiplicada por la llamada *amplitud de dispersión*  $f(\theta, \phi)$ , que por (7.11) contiene toda la *dinámica* del problema. Veremos a continuación que esta función  $f(\theta, \phi)$  encierra toda la información empíricamente observable. La probabilidad de encontrar la partícula incidente en el punto  $\mathbf{r}$  mucho antes de la colisión será, evidentemente,

$$|\psi_{inc}(\mathbf{r})|^2 d^3r = \left| e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \right|^2 d^3r = dxdydz. \quad (7.15)$$

Si suponemos incidencia a lo largo del eje  $z$ , el *flujo* o corriente de probabilidad de incidencia por unidad de área y unidad de tiempo será

$$\frac{|\psi_{inc}(\mathbf{r})|^2 d^3r}{dxdydt} = \frac{dz}{dt} = v_i \quad (7.16)$$

donde  $v_i$  es la velocidad de la partícula incidente mucho antes de la colisión. Por otro lado, la probabilidad de encontrar una partícula

cula *dispersada* mucho *después* de la colisión ser á, por (7.10),

$$|\psi_{\text{disp}}(\mathbf{r})|^2 d^3r = |\psi_{\text{disp}}(\mathbf{r})|^2 r^2 dr d\Omega \quad (7.17)$$

$$\equiv |f(\theta, \phi)|^2 dr d\Omega \quad (7.18)$$

$$d\Omega \equiv \sin \theta d\theta d\phi. \quad (7.19)$$

La corriente de probabilidad, por unidad de tiempo, para partículas lanzadas dentro del ángulo sólido  $d\Omega$ , no es más que (7.14) dividida por  $dt = dr/v_f$ , donde  $v_f$  es la velocidad *final* de la partícula mucho después de la colisión. De modo que

$$\frac{|\psi_{\text{disp}}(\mathbf{r})|^2 d^3r}{dt} = \frac{|f(\theta, \phi)|^2 dr d\Omega}{dr/v_f} = v_f |f(\theta, \phi)|^2 d\Omega. \quad (7.20)$$

Llamando  $d\sigma$  al cociente del flujo dispersado en  $d\Omega$ , (7.15), entre el flujo incidente (7.13) evaluado cuando  $v_f \rightarrow v_i$ , se llama *sección diferencial* a la cantidad

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \equiv \frac{v_f |f(\theta, \phi)|^2}{v_i} \xrightarrow{v_f \rightarrow v_i} |f(\theta, \phi)|^2. \quad (7.21)$$

En el último paso nos restringimos a *colisiones elásticas*. La *sección integrada*  $\sigma$  es entonces

$$\sigma \equiv \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega = \int d\Omega |f(\theta, \phi)|^2. \quad (7.22)$$

## 7.2. Serie de perturbaciones y aproximación de Born

Si el efecto del centro dispersor  $V(\mathbf{r})$  es leve, podemos realizar una serie perturbativa para la función de onda total  $\psi(\mathbf{r})$ . Iterando la ecuación integral (7.8), se tiene

$$\psi(\mathbf{r}) = \phi(\mathbf{r}) - \frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \int d^3r' \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} V(\mathbf{r}') \phi(\mathbf{r}') + \dots \quad (7.23)$$

Continuando este proceso se genera, en (7.11), la serie infinita

$$f(\theta, \phi) \equiv -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \langle \phi' | V | \psi \rangle \quad (7.24)$$

$$= \langle \phi' | V \sum_{n=0}^{\infty} \left(-\frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\right)^{n+1} (QV)^n | \phi \rangle. \quad (7.25)$$



La  $Q$  se define aquí de modo que

$$\langle \phi' | V Q V | \phi \rangle \equiv \int d^3r \int d^3r' \phi'^*(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} V(\mathbf{r}') \phi(\mathbf{r}').$$

Llamamos *aproximación de Born* al *primer* término de la serie infinita (7.19). La aproximación a primer orden en  $V$ , o  $n = 0$ , es

$$f^B(\theta, \phi) \equiv -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \langle \phi' | V | \phi \rangle = -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \int d^3r e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}} V(\mathbf{r}) \quad (7.26)$$

que no es más que la transformada de Fourier del potencial. Para el caso especial de un potencial dispersor central  $V(\mathbf{r}) = V(r)$ , la integral triple (7.20) se reduce a la integral simple

$$f^B(\theta) = -\frac{\mu}{\hbar^2 k \sin \frac{1}{2}\theta} \int_0^\infty dr r V(r) \sin(2kr \sin \frac{1}{2}\theta). \quad (7.27)$$

pues si  $\mathbf{k}-\mathbf{k}' \equiv \mathbf{q}$  entonces  $q = \sqrt{k^2 + k'^2 - 2kk' \cos \theta} = k\sqrt{2(1 - \cos \theta)} = 2k \sin(\theta/2)$  ya que, por (7.9),  $k = k'$  (dispersión elástica) y  $\theta$  es el ángulo (de la *dispersión*) entre  $\mathbf{k}$  y  $\mathbf{k}'$ .

**Ejercicio 7.2.** a) Comprobar el paso de (7.20) a (7.21), si  $V(\mathbf{r}) = V(r)$ . b) Para un centro dispersor  $V(r) = -V_0 e^{-r/a}$ , deducir que la sección diferencial en aproximación de Born es  $d\sigma^B/d\Omega = (4\mu V_0 a^3/\hbar^2)^2 (1 + 4k^2 a^2 \sin^2 \theta/2)^{-4}$ . c) Esbozar una curva de esta función en  $0 \leq \theta \leq \pi$  para dos energías de bombardeo,  $E_0$  y  $2E_0$ . ■

Notamos que la amplitud de dispersión  $f^B(\theta, \phi)$  en aproximación de Born (7.20) es *lineal* en  $V(\mathbf{r})$ . Pero no ser á así en el caso general (7.11) ya que  $\psi$  depende en forma complicada de la interacción. Una ilustración de esta linealidad es el tratamiento de la dispersión de partículas alfa por un nú cleo atómico de carga  $Z$  representado por el potencial central

$$V(r) = V_{\text{nuc}}(r) + V_{\text{coul}}(r) \quad (7.28)$$

$$V_{\text{nuc}}(r) \equiv -V_0 \theta(a-r) \quad V_0 > 0 \quad (7.29)$$

$$V_{\text{coul}}(r) \equiv \theta(r-a) \frac{2Ze^2}{r} \quad (7.30)$$

donde  $\theta(x) = \begin{cases} 1 & x > 0 \\ 0 & x < 0 \end{cases}$  es la función escalón de Heaviside. Por (7.21) tenemos,

$$f^B(\theta) = f_{\text{nucl}}^B(\theta) + f_{\text{coul}}^B(\theta) \quad (7.31)$$

$$f_{\text{nucl}}^B(\theta) = \frac{2\mu V_0 a}{\hbar^2 Q} \int_0^a dr r \sin \frac{Qr}{a} \quad Q \equiv qa = 2ka \sin \frac{\theta}{2} \quad (7.32)$$

$$f_{\text{coul}}^B(\theta) = -\frac{4\mu Ze^2 a}{\hbar^2 Q} \int_a^\infty dr \sin \frac{Q}{a} r. \quad (7.33)$$

Efectuando las integrales esto dará la amplitud y sección diferencial totales, en la aproximación de Born

$$f^B(\theta) = -\frac{4\mu Ze^2 a^2}{\hbar^2 Q^2} \left[ \frac{V_0 a}{2Ze^2} \left( \cos Q - \frac{\sin Q}{Q} \right) + \cos Q \right] \quad (7.34)$$

$$\frac{d\sigma^B}{d\Omega} = |f^B(\theta)|^2 = \frac{Z^2 e^4}{\mu^2 v^2 \sin^4(\theta/2)} \quad (7.35)$$

$$\times \left[ \frac{V_0 a}{2Ze^2} \left( \cos Q - \frac{\sin Q}{Q} \right) + \cos Q \right]^2 \quad (7.36)$$

donde  $v \equiv \hbar k/\mu$  es la velocidad inicial de la partícula alfa. El paréntesis cuadrado en (7.24) representa el efecto del tamaño finito del núcleo y tiende a la unidad cuando  $a \rightarrow 0$ . El factor que multiplica este paréntesis es, por lo tanto, la sección diferencial (de Coulomb) debido a un potencial  $Ze^2/r$ , a saber:

$$\frac{d\sigma^B}{d\Omega} = \frac{Z^2 e^4}{\mu^2 v^2 \sin^4(\theta/2)}. \quad (7.37)$$

Esta es la famosa *fórmula de Rutherford* (1911) para la dispersión por un núcleo puntual de una partícula alfa, obtenida por él con argumentos clásicos.

**Ejercicio 7.3.** Evaluar las integrales en (7.23) para llegar a (7.24). (*Sugerencia:* La integral  $f_{\text{coul}}^B(\theta)$  diverge en sí, pero puede definirse introduciendo un factor de convergencia  $e^{-\alpha r}$  en el integrando, haciendo

la integración tomando el límite  $\alpha \rightarrow 0$ . Este factor puede interpretarse como un *efecto pantalla* de la carga nuclear por los electrones circundantes del átomo.) ■

Como criterio de aplicabilidad de la aproximación de Born podemos proponer que la segunda corrección a la función de onda (7.18) sea mucho menor en magnitud que la primera; es decir,

$$\left| \frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \int d^3r' \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} V(\mathbf{r}')\phi(\mathbf{r}') \right| \ll |\phi(\mathbf{r})| = 1 \quad (7.38)$$

o bien, como es muy común, tomando  $|V(0)| > |V(\mathbf{r})|$  para  $|\mathbf{r}| > 0$ , entonces tenemos la condición más simple, que se refiere a las correcciones en  $\mathbf{r} = 0$ ,

$$\left| \frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \int d^3r \frac{e^{i(kr+\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})}}{r} V(\mathbf{r}) \right| \ll 1. \quad (7.39)$$

Si  $V(\mathbf{r}) = V(r)$  ésta se reduce a la integral simple

$$\left| \int_0^\infty dr V(r)(e^{2ikr} - 1) \right| \ll \frac{\hbar^2 k}{\mu}. \quad (7.40)$$

Ahora es fácil ver que para los tres potenciales  $V(r)$  tratados anteriormente, la condición (7.28) será, respectivamente,

$$-V_0 e^{-r/a} : 2\mu V_0 a^2 \ll \hbar^2 \sqrt{1 + 4k^2 r_a^2} \quad (7.41)$$

$$-V_0 \theta(a-r) : \frac{\mu V_0}{\hbar^2 k^2} \sqrt{\sin^2 ka + ka(ka - \sin 2ka)} \ll 1 \quad (7.42)$$

$$\frac{2Ze^2}{r} e^{-\alpha r} : 2\mu Ze^2 \left[ (\ln \sqrt{1 + 4(k/\alpha)^2})^2 \right. \quad (7.43)$$

$$\left. + (\arctan 2k/\alpha)^2 \right]^{1/2} \ll \hbar^2 k. \quad (7.44)$$

Vemos que se cumple la condición de aplicabilidad en los tres casos *si el potencial es débil y/o la energía del movimiento relativo es alta*.

**Ejercicio 7.4.** Verificar (7.29) partiendo de (7.28). ■

### 7.2.1. Potencial de un átomo hidrogenoide

Como ilustración de los potenciales de Coulomb, exponencial y de Yukawa considerados anteriormente, notamos que éstos aparecen en el potencial que siente un electrón en el campo de un átomo hidrogenoide de carga central  $Z$ , a saber:

$$\begin{aligned}\phi(r) &= \phi_{\text{nuc}}(r) + \phi_{\text{elec}}(r) \\ \phi_{\text{nuc}}(r) &\equiv \frac{Ze}{r} \quad \phi_{\text{elec}}(r) \equiv - \int d^3r' \frac{e}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} |\psi(\mathbf{r}')|^2 \\ \psi(\mathbf{r}) &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0} \\ a_0 &\equiv \frac{\hbar^2}{\mu e^2} \quad \mu \equiv \frac{mM}{(m+M)}.\end{aligned}$$

Aquí  $m$  y  $M$  son la masa del electrón y del protón, respectivamente, y  $\psi(\mathbf{r})$  es la función de onda hidrogenoide normalizada del estado fundamental  $|nlm\rangle = |100\rangle$ . La *energía* potencial de un electrón en el *campo*  $\phi(r)$  sería  $-\phi(r)$ . Usando el resultado [que generaliza a (6.76) y (C.1)],

$$\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} P_l(\cos \theta)$$

donde  $r_{<}$  y  $r_{>}$  son, respectivamente, el menor y el mayor del par de magnitudes  $(r, r')$ , se tiene

$$\begin{aligned}\phi_{\text{elect}}(r) &= -\frac{e}{\pi} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^3 \int_0^{\infty} dr' r'^2 e^{-2Zr'/a_0} \int d\Omega \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\ &= -4e \left( \frac{Z}{a_0} \right)^3 \int_0^{\infty} dr' r'^2 e^{-2Zr'/a_0} \frac{1}{r_{>}}.\end{aligned}$$

Aquí se empleó (4.57) y el hecho que  $P_0(\cos \theta) = 1$ . La integral se vuelve

$$\frac{1}{r} \int_0^r dr' r'^2 e^{-2Zr'/a_0} + \int_r^{\infty} dr' r' e^{-2Zr'/a_0}.$$

Partiendo de la integral indefinida  $\int dx e^{\alpha x} = e^{\alpha x}/\alpha$  se deduce que

$$\int dx x e^{\alpha x} = \frac{e^{\alpha x}}{\alpha^2}(\alpha x - 1) \quad (7.45)$$

$$\int dx x^2 e^{\alpha x} = e^{\alpha x} \left( \frac{x^2}{\alpha} - \frac{2x}{\alpha^2} + \frac{2}{\alpha^3} \right) \quad (7.46)$$

con lo cual llegamos al resultado

$$\phi(r) = \phi_{\text{nuc}}(r) + \phi_{\text{coul}}(r) = \frac{(Z-1)e}{r} + e \left( \frac{Z}{a_0} + \frac{1}{r} \right) e^{-2Zr/a_0}.$$

Observamos que para un átomo neutro ( $Z = 1$ ) el potencial es una suma de una exponencial y una función de Yukawa. Para  $r$  muy grande predomina el comportamiento *exponencial* que también caracterizó al ión  $H_2^+$  en el límite de separación infinita entre protones.

### 7.3. Ondas parciales

Si la energía de bombardeo es *pequeña*, conviene otro tipo de aproximación basado en la descomposición en ondas parciales de momento angular definido. Partimos de la descomposición (5.21) para la onda plana de la ecuación (7.2), es decir,

$$e^{ikz} = e^{ikr \cos \theta} = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) j_l(kr) P_l(\cos \theta)$$

donde  $z$  es la dirección de incidencia. La función esférica de Bessel  $j_l(kr)$  por (5.14) tiene la forma asintótica

$$j_l(kr) \xrightarrow{kr \gg 1} \frac{\sin(kr - l\pi/2)}{kr}. \quad (7.47)$$

Por otro lado, la función perturbada  $\psi(\mathbf{r})$  en (7.1) tendrá la descomposición

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{kr} \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) u_l(r) P_l(\cos \theta) \quad (7.48)$$

donde la función radial  $u_l(r)$  satisface, como en (5.4), la ecuación

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} + k^2 \right] u_l(r) = \frac{2\mu}{\hbar^2} V(r) u_l(r) \quad (7.49)$$

$$u_l(0) = 0 \quad (l = 0, 1, 2, \dots). \quad (7.50)$$

Para el caso *sin* interacción (7.31) la función radial análoga a  $u_l(r)$  es

$$\phi_l(r) = kr j_l(kr) \xrightarrow{kr \gg 1} \sin(kr - \frac{1}{2}l\pi) \quad (7.51)$$

$$= \frac{i}{2} [e^{-i(kr-l\pi/2)} - e^{i(kr-l\pi/2)}]. \quad (7.52)$$

Es decir, es una simple superposición de una onda entrante  $e^{-ikr}$  y de una onda saliente  $e^{ikr}$ . Puesto que  $V(r) = 0$  para  $r > d$ , podemos asegurar sin pérdida de generalidad que la solución perturbada  $u_l(r)$  podrá escribirse asintóticamente como

$$u_l(r) \xrightarrow{r \gg d} \frac{i}{2} [e^{-i(kr-l\pi/2)} - S_l(k) e^{i(kr-l\pi/2)}] \quad (7.53)$$

ya que a lo sumo sólo el coeficiente  $S_l(k)$  de la onda saliente podrá diferir de la unidad en el término correspondiente (7.34). Si la dispersión es *elástica*, las magnitudes de las ondas salientes en (7.34) y (7.35) tienen que coincidir, de modo que  $|S_l(k)| = 1$ . Por lo tanto, sea

$$S_l(k) \equiv e^{2i\delta_l(k)} \quad (7.54)$$

con  $\delta_l(k)$  real. Entonces (7.35) se reduce a

$$u_l(r) \xrightarrow{r \gg d} \frac{i}{2} e^{i\delta_l} \left[ e^{-i(kr-\frac{1}{2}l\pi+\delta_l)} - e^{i(kr-\frac{1}{2}l\pi+\delta_l)} \right] \quad (7.55)$$

$$= e^{i\delta_l} \sin(kr - \frac{1}{2}l\pi + \delta_l). \quad (7.56)$$

Esto, al compararse con (7.34), permite identificar la  $\delta_l(k)$  con un *desfasamiento* relativo a la función no perturbada  $\phi_l(r)$ , causado por la interacción. Evidentemente,  $\delta_l(k) \rightarrow 0$  si  $V \rightarrow 0$ , esto

hace que  $S_l(k) \rightarrow 1$ , como debe ser. Dado que  $e^{-i\pi/2} = (-i)^l$  la forma (7.35) también equivale a

$$u_l(r) \xrightarrow{r \gg d} \sin(kr - \frac{1}{2}l\pi) - \frac{1}{2}(-i)^{l+1}(1 - S_l)e^{ikr}. \quad (7.57)$$

lo que permite, comparando (7.10), (7.32), (7.38) y (7.36), escribir la amplitud de dispersión como

$$f(\theta) = \frac{i}{2k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)(1 - S_l)P_l(\cos \theta) \quad (7.58)$$

$$= \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)e^{i\delta_l} \sin \delta_l P_l(\cos \theta) \quad (7.59)$$

$$\equiv \sum_{l=0}^{\infty} f_l. \quad (7.60)$$

La última forma es útil para determinar la *sección eficaz integrada*,  $\sigma$ , como

$$\sigma = \int d\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l(k) \equiv \sum_{l=0}^{\infty} \sigma_l. \quad (7.61)$$

**Ejercicio 7.5.** Comprobar (7.38), (7.39) y (7.40) a partir de (7.17) y (7.32). ■

Finalmente, notando de (7.39) y (7.40) que

$$\text{Im} f(0) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l \equiv \frac{k}{4\pi} \sigma \quad (7.62)$$

se llega al *teorema óptico*

$$\sigma = \frac{4\pi}{k} \text{Im} f(0). \quad (7.63)$$

Mediante esta relación basta medir la amplitud de dispersión a un ángulo (digamos, el *delantero*) para tener la sección integrada.

**Ejercicio 7.6.** Demostrar que para un centro dispersor, tal que  $V(r) = 0$  para  $r > d$ , no intervendrán en la colisión las ondas parciales  $l > \hbar k d$ . ■

El método de ondas parciales, a diferencia de la aproximación de Born, es en principio correcto para cualquier potencial dispersor, no importa cuan intenso sea. Consideremos, por ejemplo, la dispersión mediante un potencial de esfera dura:

$$V(r) = \begin{cases} +\infty & r < c \\ 0 & r > c. \end{cases} \quad (7.64)$$

La solución de la (7.33) será entonces,

$$u_l(r) = 0 \quad r \leq c \quad (7.65)$$

$$u_l(r) = kr \{ \cos \delta_l j_l(kr) - \sin \delta_l n_l(kr) \} \quad (7.66)$$

$$\xrightarrow{kr \gg 1} \sin(kr - \frac{1}{2}l\pi + \delta_l) \quad (7.67)$$

donde en el último paso se utilizaron las ecuaciones (5.14) y (5.15) y una identidad trigonométrica. Exigiendo que la  $u_l(r)$  sea continua en  $r = c$  tenemos de inmediato que los defasamientos son

$$\delta_l(k) = \arctan \left[ \frac{j_l(kc)}{n_l(kc)} \right] \quad (7.68)$$

$$\begin{aligned} &\xrightarrow{kc \ll 1} -\arctan \left[ \frac{(2l+1)(kc)^{2l+1}}{[(2l+1)!!]^2} \right] \\ &\xrightarrow{kc \ll 1} \frac{-(2l+1)}{[(2l+1)!!]^2} (kc)^{2l+1} + \dots \end{aligned} \quad (7.69)$$

Aquí se usaron (5.12) y (5.13) en el último paso, así como el desarrollo  $\arctan x \simeq x - x^3/3 + \dots$  para  $x \ll 1$ . Por (7.46) se tiene que,

$$\frac{\delta_{l+1}}{\delta_l} \xrightarrow{kc \ll 1} \frac{(kc)^2}{(2l+1)(2l+3)} + \dots \quad (7.70)$$

De esto se concluye que para energías bajas de bombardeo y/o radio pequeño del potencial son *despreciables* los defasamientos



de orden  $l + 1$  frente a los de orden  $l$ . Por lo tanto, para  $kc$  suficientemente pequeña *predomina la onda S*,  $l = 0$ , en la dispersión; esto hace que la suma infinita (7.40) se reduzca a un solo término, donde  $\delta_0 = -kc$  por (7.45), y por consiguiente

$$\sigma \xrightarrow{kc \ll 1} \frac{4\pi}{k^2} \sin^2 \delta_0(k) \simeq 4\pi c^2. \quad (7.71)$$

El hecho que la sección eficaz integrada resulte *cuatro veces* la sección geométrica  $\pi c^2$  de la esfera dura de radio  $c$ , se interpreta como debido a efectos cuánticos de la difracción ondulatoria, que hacen aparecer más grande la esfera.

#### 7.4. Dispersión en onda S

La conclusión de que predomina la onda *S* en la dispersión resulta ser extensiva a cualquier potencial de corto alcance, no sólo el de la esfera dura. Considérese el pozo rectangular

$$V(r) = \begin{cases} -V_0 & r \leq R, \\ 0 & r \geq R, \end{cases} \quad (7.72)$$

limitándonos exclusivamente al caso  $l = 0$ . De (7.33) tendremos, para  $r \leq R$ , la solución *interior*

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} + K^2 \right] u_{0i}(r) = 0 \quad \Rightarrow \quad u_{0i}(r) = C_i \sin Kr \quad (7.73)$$

$$k^2 \equiv 2\mu E/\hbar^2 \quad K^2 \equiv k^2 + K_0^2 \quad K_0^2 \equiv 2\mu V_0/\hbar^2 \quad (7.74)$$

en tanto que para  $r \geq R$  se tiene la solución *exterior*

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} + k^2 \right] u_{0e}(r) = 0 \quad \Rightarrow \quad u_{0e}(r) = C_e \sin(kr + \delta_0). \quad (7.75)$$

Pedir que tanto la función  $u_0(r)$  como su derivada sean continuas en  $r = R$ , equivale a exigir que

$$\left[ \frac{u'_{0i}(r)}{u_{0i}(r)} \right]_{r=R} = \left[ \frac{u'_{0e}(r)}{u_{0e}(r)} \right]_{r=R} \quad (7.76)$$

lleva al resultado

$$\delta_0 = \arctan\left(\frac{k}{K} \tan KR\right) - kR \quad (7.77)$$

o bien

$$\tan \delta_0 = \frac{\frac{k}{K} \tan KR - \tan kR}{1 + \frac{k}{K} \tan KR \tan kR} \quad (7.78)$$

luego de usar la identidad  $\tan(\alpha + \beta) = (\tan \alpha + \tan \beta)/(1 - \tan \alpha \tan \beta)$ . Esta relación indica que  $\delta_0 \rightarrow 0$  si  $k \rightarrow 0$ , a menos que  $\tan KR \simeq \tan K_0 R$  diverja, en cuyo caso  $\delta_0 \rightarrow \pi/2$ . Esto sucede si  $K_0 R = \pi/2$ , que por (5.35) equivale a la condición de que el pozo (7.49) ligue su primer estado  $S$  con energía de amarre nula. Para valores de  $K_0 R$  mayores que  $\pi/2$  debe sumarse al miembro derecho de la (7.54) la cantidad  $\pi$ , etc., de modo que si  $m$  es el número de estados ligados con energía  $E < 0$  entonces

$$\lim_{k \rightarrow 0} \delta_0 = m\pi \quad (7.79a)$$

$$\lim_{k \rightarrow 0} \delta_0 = \left(m - \frac{1}{2}\right)\pi. \quad (7.79b)$$

Estos dos resultados constituyen el *teorema de Levinson*. Notemos además que si en vez del *pozo* (7.49) hubiese una *barrera*, la obtendríamos reemplazando  $V_0 \mapsto -V_0$  o bien  $K_0 \mapsto iK_0$  en (7.54). Si hacemos  $K \simeq K_0(k \rightarrow 0)$ , esa ecuación nos da

$$\delta_0 \xrightarrow{kR \rightarrow 0} \arctan\left(\frac{k}{K_0} \tanh K_0 R\right) - kR \quad (7.80)$$

$$\xrightarrow{K_0 R \rightarrow 0} -\frac{k}{3} K_0^2 R^3. \quad (7.81)$$

Es decir, el defasamiento es *negativo* para un potencial *repulsivo*, pero *positivo* para uno *atractivo* como vimos arriba. La figura 7.2 ilustra este fenómeno.

**Ejercicio 7.7.** a) De la ecuación (7.54) aplicada al caso de la barrera rectangular, obtener el defasamiento  $\delta_0(k)$  antes obtenido para el potencial esfera dura. b) Mostrar que este resultado es consistente con (7.45) para  $l = 0$ . (*Sugerencia:* Hágase  $V_0 \rightarrow +\infty$ ) ■

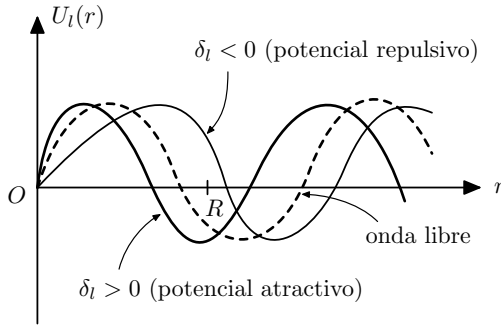


Figura 7.2

La expresión (7.40) para onda  $S$  nada más es

$$\sigma_0 = \frac{4\pi}{k^2} \sin^2 \delta_0 = \frac{4\pi}{k^2} \frac{1}{\cot^2 \delta_0 + 1}. \quad (7.82)$$

Ahora bien, si en (7.53) desarrollamos exclusivamente el término  $\tan kR$ , para  $kR \rightarrow 0$ , obtenemos

$$\lim_{kR \rightarrow 0} \tan \delta_0 = k \left( \frac{\tan KR}{K} - R \right) + \mathcal{O}(k^3 R^3) \quad (7.83)$$

que, al sustituirse en la segunda forma de (7.58), da

$$\lim_{kR \rightarrow 0} \sigma_0 = 4\pi R^2 \left( \frac{\tan KR}{KR} - 1 \right)^2. \quad (7.84)$$

Esta expresión para la sección integrada en onda  $S$  a bajas energías puede *i)* hacerse cero si  $\tan KR \simeq KR$ , o bien *ii)* divergir si  $KR \simeq (n + \frac{1}{2})\pi$  ( $n = 0, 1, \dots$ ). El primer caso se ilustra admirablemente en el famoso efecto Ramsauer-Townsend (1921), en el que la sección integrada de electrones lentos dispersados por átomos nobles (A, Kr, Xe, ...) muestra un mínimo muy pronunciado para  $E \simeq 0.7$  eV. Véase la figura 7.3. El fenómeno de la *divergencia* de  $\sigma$  se ha observado en la física nuclear y se discutirá más adelante.

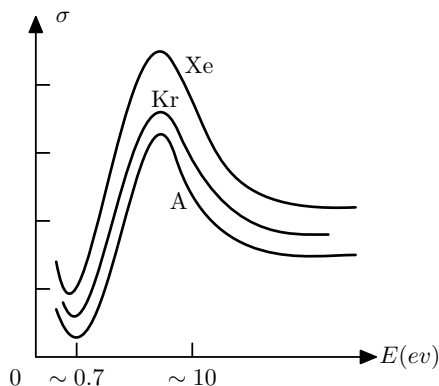


Figura 7.3

**Ejercicio 7.8.** (a) Deducir en detalle el defasamiento para onda  $S$ ,  $\delta_0(k)$ , en el caso del potencial  $V(r)$  que es  $+\infty$  en  $(r < c)$ ,  $-V_0$  en  $(c < r < R)$ , y 0 en  $(r > R)$ . (b) Mostrar que el resultado se reduce a los resultados correctos si (i)  $c \rightarrow 0$  y (ii)  $V_0 \rightarrow 0$ . ■

## 7.5. Teoría del alcance efectivo

Como veremos aquí, resulta casi imposible averiguar la forma precisa de un potencial dado si efectuamos un experimento de dispersión a muy bajas energías. Este experimento sólo permite determinar dos características *globales* —dos *longitudes*— del potencial, a saber el *alcance efectivo*  $r_0$ , y la *longitud de dispersión*  $a$ . Existen, pues, un número infinito de *formas* de potencial compatibles con cada pareja  $(a, r_0)$  de estos números. El resultado para el defasamiento en el caso de un potencial infinito de radio  $c$  (esfera dura),  $\delta_0(k) = -kc$ , válido a *toda* energía, sugiere que para un potencial (central) completamente general se defina la *longitud de dispersión*

$$a \equiv -\lim_{k \rightarrow 0} \frac{\delta_0(k)}{k}. \quad (7.85)$$

De (7.39), la amplitud de dispersión  $f_0$  en onda  $S$  [que *no* depende de  $\theta$  puesto que  $P_0(\cos \theta) = 1$ ] será

$$f_0 = \frac{1}{k} e^{i\delta_0(k)} \sin \delta_0(k) \xrightarrow{k \rightarrow 0} \frac{\delta_0(k)}{k}. \quad (7.86)$$

Por lo tanto, (7.61) equivale a

$$a = - \lim_{k \rightarrow 0} f_0. \quad (7.87)$$

En consecuencia la sección integrada en onda  $S$  quedará expresada como

$$\sigma_0 \xrightarrow{k \rightarrow 0} 4\pi \lim_{k \rightarrow 0} |f_0|^2 \equiv 4\pi a^2. \quad (7.88)$$

En términos de la función de onda radial  $u_0(r)$ , la *longitud de dispersión*  $a$  tiene un significado muy simple. Para un potencial central cualquiera que cumpla con  $V(r) = 0$  para  $r \geq R$ , la solución (7.37) se comporta como

$$u_0(r) \xrightarrow{r \geq R} C e^{i\delta_0} \sin(kr + \delta_0), \quad (7.89)$$

$$u_0(r) \xrightarrow{k \rightarrow 0} C k e^{i\delta_0} (r - a) = 1 - \frac{r}{a}, \quad (7.90)$$

donde usamos la definición original (7.61). Es decir,  $a$  es el lugar en  $r$  donde en el límite de bajas energías la función radial  $u_0(r)$  *se anula exactamente*. En el último paso de (7.65) escogimos la constante arbitraria  $C$  del modo indicado; es decir,  $C = -e^{i\delta_0} k a^*$ . La figura 7.4 ilustra la ubicación de  $a$  para un potencial (curvas gruesas) que es:

- i) puramente repulsivo ( $a > 0$ ),
- ii) uno atractivo, pero tan débil que no llega a ligar ni un estado  $S$  ( $a < 0$ ),
- iii) un potencial que liga su primer estado  $S$  con energía de amarre cero ( $a = \pm\infty$ ) y, finalmente,

---

\* Nótese que cuando  $r \geq R$ ,  $\lim_{k \rightarrow 0} u_0(r) = 1 - r/a$  satisface (7.33) con  $V = 0$ ,  $l = 0$  y  $k = 0$ , a saber  $u_0''(r) = 0$ .

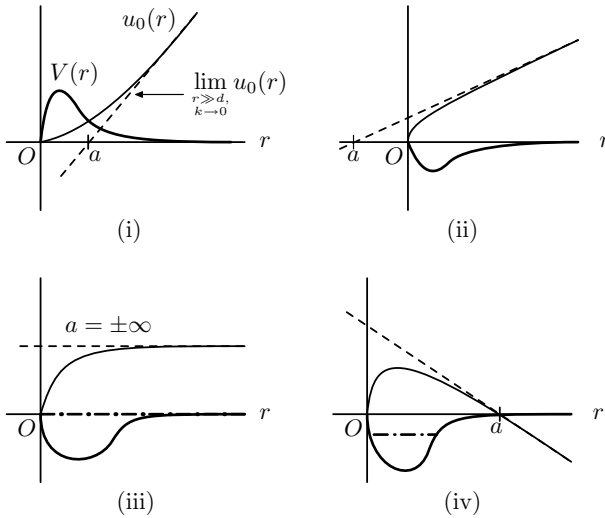


Figura 7.4

iv) un potencial que liga con energía negativa ( $a > 0$ ).

La recta punteada representa (7.65) extrapolada a toda  $r$ , tanto que la curva delgada es la función  $u_0(r)$ . Para introducir la segunda longitud, el alcance efectivo  $r_0$ , considérense dos energías distintas caracterizadas en (7.33) por  $k_1$  y  $k_2$ . Llamando  $U(r) \equiv 2\mu V(r)/\hbar^2$ ,  $u_0(k_1, r) \equiv u_1(r)$  y  $u_0(k_2, r) \equiv u_2(r)$ , tendremos las dos ecuaciones

$$u_1'' + k_1^2 u_1 - U u_1 = 0 \quad (7.91)$$

$$u_2'' + k_2^2 u_2 - U u_2 = 0 \quad (7.92)$$

$$u_1(0) = u_2(0) = 0. \quad (7.93)$$

Multiplicando la primera ecuación por  $u_2$ , la segunda por  $u_1$  y restando la primera ecuación resultante de la segunda se tiene

$$\frac{d}{dr} (u_1 u_2' - u_2 u_1') = (k_1^2 - k_2^2) u_1 u_2. \quad (7.94)$$

Introduzcamos ahora un segundo tipo de función radial,  $v_k(r)$ , que satisface

$$v_k'' + k^2 v_k = 0 \quad v_k(0) = 1.$$

La solución es

$$v_k(r) = \cos kr + \cot \delta_0 \sin kr \quad (7.95)$$

$$= \frac{\sin(kr + \delta_0)}{\sin \delta_0} \xrightarrow{k \rightarrow 0} 1 - \frac{r}{a} \equiv v_0(r) \quad (7.96)$$

donde en el último paso se usó (7.61). Notamos por (7.65) que para  $r > R$ ,  $u_0(0, r) \rightarrow v_0(r)$  cuando *apagamos* la interacción  $V(r)$ , y que para cualquier  $k$ ,  $u_0(k, r) \rightarrow v_k(r)$ . Semejante a (7.67) tendremos para  $v_k(r)$  la ecuación

$$\frac{d}{dr} [v_1 v_2' - v_2 v_1'] = (k_1^2 - k_2^2) v_1 v_2 \quad (7.97)$$

donde  $v_1 \equiv v_{k_1}(r)$  y  $v_2 \equiv v_{k_2}(r)$ . Restando ahora (7.67) de (7.96) e integrando sobre  $r$  de 0 a  $\mathcal{R}$ , se tiene

$$[u_2 u_1' - u_1 u_2' + v_1 v_2' - v_2 v_1']_0^{\mathcal{R}} = (k_1^2 - k_2^2) \int_0^{\mathcal{R}} dr (v_1 v_2 - u_1 u_2). \quad (7.98)$$

Como en el miembro izquierdo no habrá contribución en  $\mathcal{R} \rightarrow \infty$  y como  $v_k(0) = 1$ , recordando que de (7.68),  $v_k'(0) = k \cot \delta_0$ , tenemos

$$v_1'(0) - v_2'(0) = k_1 \cot \delta_0(k_1) - k_2 \cot \delta_0(k_2) \quad (7.99)$$

$$= (k_1^2 - k_2^2) \int_0^{\infty} dr (v_1 v_2 - u_1 u_2). \quad (7.100)$$

Considerando el caso especial  $k_1 = k$ ,  $k_2 = 0$  y recordando la definición (7.61), nos queda

$$k \cot \delta_0(k) = -\frac{1}{a} + \frac{1}{2} k^2 r_{\text{ef}} \quad (7.101)$$

$$r_{\text{ef}} \equiv \lim_{k \rightarrow 0} 2 \int_0^{\infty} dr (v_k v_0 - u_k u_0) \xrightarrow{k \rightarrow 0} r_0 + \mathcal{O}(k^2) \quad (7.102)$$

$$r_0 \equiv 2 \int_0^{\infty} dr (v_0^2 - u_0^2) \quad (7.103)$$

donde alrededor de  $k = 0$  la integral para  $r_{\text{ef}}$  se desarrolla en serie de Taylor, en potencias de la energía,  $k^2$ . La longitud  $r_0$  se llama *alcance efectivo* y aparece en la fórmula

$$k \cot \delta_0(k) = -\frac{1}{a} + \frac{1}{2} r_0 k^2 + \mathcal{O}(k^4). \quad (7.104)$$

Para concluir, es evidente que la determinación a bajas energías ( $k \rightarrow 0$ ) de  $\sigma_0$ , y por lo tanto de  $\delta_0(k)$ , a lo más permite discernir *dos longitudes*  $a$  y  $r_0$  características del potencial dispersor.

**Ejercicio 7.9.** *a)* Partiendo de la ecuación radial de Schrödinger determine  $\delta_0(k)$  para un potencial de esfera dura de radio  $c$ . *b)* Usando el resultado en (7.73) deducir los valores de  $a$  y  $r_0$  para este potencial en términos de  $c$ . [*Sugerencia:* desarrolle alrededor de  $k=0$ .] ■

### 7.5.1. Pozo y barrera de potencial rectangular

Considérese el caso

$$U(r) = \frac{2\mu V(r)}{\hbar^2} = \begin{cases} -U_0 & r < R \\ 0 & r > R. \end{cases} \quad (7.105)$$

Entonces la función radial es

$$u(r) = C_1 \sin Kr \xrightarrow[k \rightarrow 0]{} C_1 \sin K_0 r \quad r < R \quad (7.106)$$

$$= C e^{i\delta_0} \sin(kr + \delta_0) \xrightarrow[k \rightarrow 0]{} 1 - \frac{r}{a} \quad r > R \quad (7.107)$$

$$K \equiv \sqrt{k^2 + K_0^2} = \sqrt{k^2 + U_0}$$

donde usamos la ecuación (7.65). La condición  $u'(R^-)/u(R^-) = u'(R^+)/u(R^+)$  así como (7.64), llevan a las expresiones

$$a = R \left[ 1 - \frac{\tan K_0 R}{K_0 R} \right] \quad (7.108)$$

$$\sigma = 4\pi a^2 = 4\pi R^2 \left[ 1 - \frac{\tan K_0 R}{K_0 R} \right]^2. \quad (7.109)$$



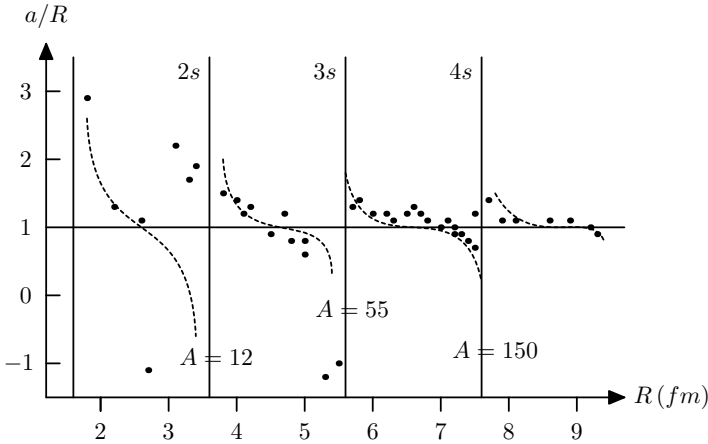


Figura 7.5

La última ecuación es, esencialmente, (7.60). La divergencia que ocurre en  $a$ , y por tanto en la sección integrada  $\sigma$ , cuando  $k_0 R = (m - 1/2)\pi$ ,  $m = 1, 2, \dots$ , (que como se mencionó antes está asociado por (5.35) al amarre con energía cero de los estados primero, segundo, etc, respectivamente), fue observada en física nuclear por Adair (1954) tras una sugerencia de Ford y Bohm (1950). Los puntos de la figura 7.5 corresponden a la longitud de dispersión empírica  $a$ , en unidades del radio nuclear  $R$ , medida en la dispersión de neutrones muy lentos por núcleos de diferente número de nucleones  $A$ , donde  $R = 1.45 A^{1/3}(\text{F})$ , en que el núcleo se representa por un pozo rectangular de profundidad  $V_0 = -42 \text{ MeV}$ . Las divergencias sucesivas se relacionan al amarre de los niveles  $1S$ ,  $2S$ ,  $3S$  y  $4S$ , en que los últimos tres niveles están asociados a núcleos con  $A = 12$ ,  $55$  y  $150$  nucleones. Por esta razón, las divergencias se llaman *resonancias de tamaño*. Si en la definición (7.74) hacemos  $U_0 \mapsto -U_0$ , en (7.75) y (7.76) debemos reemplazar  $K_0 \mapsto iK_0$ . Para la barrera rectangular de altura  $U_0 > 0$  y alcance  $R$ , tenemos

$$a = R \left[ 1 - \frac{\tanh K_0 R}{K_0 R} \right] \xrightarrow{U_0, K_0 \rightarrow \infty} R \quad (7.110)$$

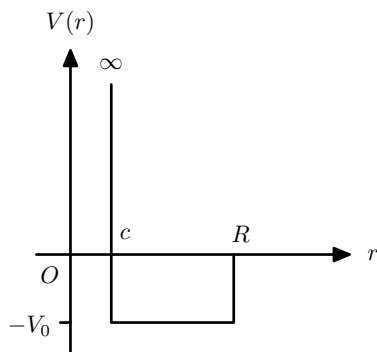


Figura 7.6

donde el límite corresponde al caso especial de la esfera dura .

**Ejercicio 7.10.** Obtener el resultado (7.77) *directamente* de la ecuación radial de Schrödinger en onda  $S$  y de (7.65). ■

### 7.5.2. Esfera dura más pozo rectangular

Es relativamente directo deducir que para el potencial que se grafica en la figura 7.6,

$$V(r) = \begin{cases} +\infty & r < c \\ -V_0 & c < r < R \\ 0 & r > R \end{cases} \quad (7.111)$$

la longitud de dispersión resultante es *analítica*, a saber

$$a = c \left[ 1 + \frac{R - c}{c} \left( 1 - \frac{\tan \sqrt{2\mu V_0 (R - c)^2 / \hbar^2}}{\sqrt{2\mu V_0 (R - c)^2 / \hbar^2}} \right) \right]. \quad (7.112)$$

Esta aparece graficada en la figura 7.7. Notamos primero que (7.79) se reduce a (7.76) si  $c \rightarrow 0$ , y al resultado anterior  $a = c$  si  $R \rightarrow 0$  o bien  $V_0 \rightarrow 0$ . Luego observamos que los polos en  $(m - 1/2)\pi$ ,  $m = 1, 2, \dots$  corresponden justamente a la condición (5.35) para que el pozo rectangular, ahora de alcance neto  $R - c$ ,

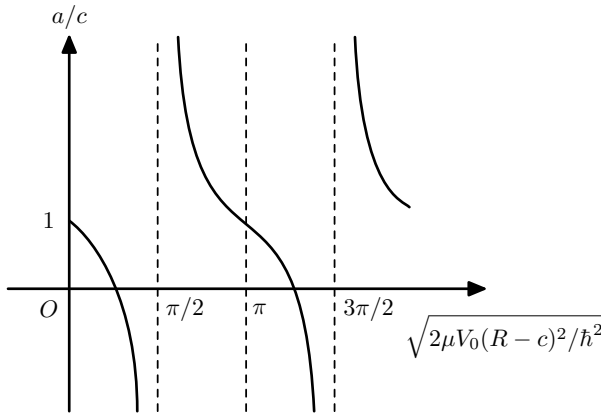


Figura 7.7

ligue el primero, segundo,  $\dots$ , estado S, ya que la presencia del potencial de esfera dura sólo corre el origen de  $O$  hasta  $c$ .

**Ejercicio 7.11.** Deducir (7.79) partiendo de la ecuación radial de Schrödinger en onda  $S$ . ■

### 7.5.3. Estados ligados en la teoría de alcance efectivo

A partir de la figura 7.7 es evidente que la longitud de dispersión  $a$  tiene significado para estados *ligados* (energía negativa) y no únicamente para estados de dispersión (energía positiva). Partiendo del primero y último miembro de (7.71), consideremos el caso  $k_1^2 \equiv k^2 > 0$ ,  $k_2^2 \equiv -\nu^2 < 0$  ( $\nu$  real). En este caso  $v_1(r)$  y  $v_2(r)$  ambas satisfacen la primera línea de (7.68), o sea,

$$v_1'' + k^2 v_1 = 0 \quad \Rightarrow \quad v_1 = \frac{\sin(kr + \delta_0)}{\sin \delta_0} \quad v_1'(0) = k \cot \delta_0 \quad (7.113)$$

$$v_2'' - \nu^2 v_2 = 0 \quad \Rightarrow \quad v_2 = e^{-|\nu|r}, \quad v_2'(0) = -|\nu|. \quad (7.114)$$

Por otro lado, del último miembro de (7.71),  $u_1$  y  $u_2$  satisfacen

$$u_1'' + k^2 u_1 - U u_1 = 0 \quad (7.115)$$

$$u_2'' - \nu^2 u_2 - U u_2 = 0. \quad (7.116)$$

La ecuación (7.71) será ahora

$$\begin{aligned} k \cot \delta_0(k) + |\nu| &= (k^2 + \nu^2) \int_0^\infty dr (v_1 v_2 - u_1 u_2) \\ &= \frac{1}{2} (k^2 + \nu^2) r_{\text{ef}} \\ &\xrightarrow[k \rightarrow 0]{} \frac{1}{2} (k^2 + \nu^2) [r_0 + \mathcal{O}(k^2)] \end{aligned}$$

Recordemos las definiciones de  $r_{\text{ef}}$  y  $r_0$  en (7.72); sustituyendo la definición (7.61) de  $a$  en (7.82) queda la relación

$$-\frac{1}{a} = -|\nu| + \frac{1}{2} \nu^2 r_0. \quad (7.117)$$

**Ejercicio 7.12.** Para el deuterón,  $E = -2.225$  MeV,  $\hbar^2/m = 41.42$  MeV- $F^2$  con  $m$  la masa promedio del nucleón y, empíricamente,  $r_0 = 1.727$  F. Estimar la longitud de dispersión  $a$  usando (7.83) y comparar esto con el valor experimental de 5.397 F. ■

El resultado experimental es  $a_t = 5.397$  F, donde el subíndice se refiere al estado *triplete*, es decir, ambos espines paralelos. Para el estado *singlete* (espines antiparalelos) se tiene  $a_s = -23.68$  F y  $r_0 = 2.51 \pm 0.11$  F (Noyes, 1963) en tanto que para protón-protón  $a_{pp} = -17.1$  F y  $r_{0pp} = 2.747 \pm 0.014$  F (Noyes 1964), de modo que hay cierta *dependencia en la carga* de las fuerzas nucleares. Por otro lado, (Von Wetch, 1983) se reporta que para el sistema neutrón-neutrón  $a_{nn} = -16.9 \pm 0.6$  F y  $r_{0nn} = 2.65 \pm 0.18$  F.

## 7.6. Resonancias

Los resultados obtenidos hasta ahora permiten el siguiente tratamiento de *resonancias*. Consideraremos aquí un potencial

central tal que  $V(r) = 0$  para  $r \geq R$  pero *totalmente arbitrario* en  $r < R$ . En esta región la función radial *total*  $R_l(k, r)$  será por (7.44),

$$R_l(k, r) \equiv \frac{u_l(r)}{kr} = \cos \delta_l j_l(kr) - \sin \delta_l n_l(kr) \quad (7.118)$$

$$\xrightarrow{kr \gg 0} \frac{\sin(kr - \frac{1}{2}l\pi + \delta_l)}{kr}. \quad (7.119)$$

En  $r = R$  definamos la función

$$\beta_l(k) \equiv \left[ \frac{r}{R_l(k, r)} \frac{dR_l(k, r)}{dr} \right]_{r=R} \quad (7.120)$$

que es esencialmente la *derivada logarítmica* (adimensional). El punto  $r = R$  es el borde de nuestra *caja negra*, como se llama a un centro dispersor desconocido. Evaluando (7.85) con (7.84), queda

$$\beta_l(k) = kR \frac{\cos \delta_l j_l'(kR) - \sin \delta_l n_l'(kR)}{\cos \delta_l j_l(kR) - \sin \delta_l n_l(kR)} \quad (7.121)$$

o bien

$$\tan \delta_l(k) = \frac{kR j_l'(kR) - \beta_l(k) j_l(kR)}{kR n_l'(kR) - \beta_l(k) n_l(kR)}. \quad (7.122)$$

Se definen las funciones de *Hankel esféricas* de primera y segunda especie como

$$h_l^{(1)}(x) \equiv j_l(x) \pm i n_l(x) \xrightarrow{x \gg 1} \frac{e^{\pm i(x - l\pi/2)}}{x} \quad (7.123)$$

donde usamos (5.14) y (5.15). Notamos ahora que la *matriz de dispersión*  $S_l(k)$  es

$$S_l(k) \equiv e^{2i\delta(k)} = \frac{1 + i \tan \delta_l}{1 - i \tan \delta_l}. \quad (7.124)$$

La ecuación (7.87) se transformará, por (7.88) y (7.89), en

$$e^{2i\delta_l} = -\frac{h_l^{(2)}(kR)}{h_l^{(1)}(kR)} \left[ 1 + kR \frac{h_l^{(1)'} h_l^{(2)} - h_l^{(1)} h_l^{(2)'}}{\beta_l h_l^{(1)} h_l^{(2)} - kR h_l^{(1)'} h_l^{(2)}} \right] \quad (7.125)$$

donde todas las funciones de Hankel y sus derivadas se evalúan en  $kr = kR$ . Dado que por (7.85),  $\beta_l(k) = \infty$  para el potencial de esfera dura de radio  $R$ , [ya que entonces  $R_l(kR) = 0$ ], llamaremos  $\xi_l(k)$  el defasamiento en onda  $l$  producido por la dispersión por esfera dura. Allí, por (7.90),

$$e^{2i\xi_l} \equiv -\frac{h_l^{(2)}(kR)}{h_l^{(1)}(kR)}. \quad (7.126)$$

Definiendo además las dos funciones, partes real e imaginaria de la misma expresión,

$$\Delta_l \equiv \operatorname{Re} \left\{ kR \frac{h_l^{(1)'}(kR)}{h_l^{(1)}(kR)} \right\} \quad D_l \equiv \operatorname{Im} \left\{ kR \frac{h_l^{(1)'}(kR)}{h_l^{(1)}(kR)} \right\} \quad (7.127)$$

podemos escribir (7.90) como

$$e^{2i\delta_l} = e^{2i\xi_l} \frac{\beta_l - \Delta_l + iD_l}{\beta_l - \Delta_l - iD_l}. \quad (7.128)$$

**Ejercicio 7.13.** a) Partiendo de (7.85) deducir (7.86), (7.87) y (7.90).  
b) Dadas (7.91) y (7.92), deducir (7.93). ■

Para calcular la amplitud de dispersión (7.39) conviene utilizar la *segunda* versión de esa ecuación; interesa tener

$$e^{i\delta_l} \sin \delta_l = e^{2i\xi_l} \left[ \frac{D_l}{\beta_l - \Delta_l - iD_l} + e^{-i\xi_l} \sin \xi_l \right] \quad (7.129)$$

que se verifica fácilmente. Notamos que para  $\beta_l \rightarrow \infty$ ,  $\delta_l \rightarrow \xi_l$  como debe ser. Volviendo a la derivada logarítmica (7.85), que llamaremos  $\beta_l(E)$ , supongamos que aun en la cercanía de una *resonancia* (es decir, de un pico en  $f(\theta)$  en la energía  $E_r$ ),

$$\beta_l(E) \simeq A + BE \quad (7.130)$$

con A y B independientes de E. Por (7.94) esto ocurrirá cuando  $\beta_l(E_r) = \Delta_l$ , o sea

$$E_r = \frac{\Delta_l - A}{B} \quad \Gamma \equiv -2 \frac{D_l}{B} \quad (7.131)$$

donde la última relación es por ahora una simple definición. Sustituyendo (7.95) y (7.96), (7.94) se vuelve

$$e^{i\delta_l} \sin \delta_l = e^{2i\xi_l} \left[ \frac{\Gamma/2}{E_r - E - i\Gamma/2} + e^{-i\xi_l} \sin \xi_l \right]. \quad (7.132)$$

La amplitud de dispersión en onda  $l$ , por (7.39), queda entonces como

$$f_l(\theta) = \frac{2l+1}{k} e^{2i\xi_l} \left[ \frac{\Gamma/2}{E_r - E - i\Gamma/2} + e^{-i\xi_l} \sin \xi_l \right] P_l(\cos \theta). \quad (7.133)$$

En la cercanía energética de la resonancia en cuestión, cuando  $E \simeq E_r$ , la sección diferencial es

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} &= |f(\theta)|^2 = \left| \sum_{l=0}^{\infty} f_l(\theta) \right|^2 \\ &\simeq |f_l(\theta)|^2 = \frac{(2l+1)^2}{k^2} \frac{\Gamma^2}{4(E - E_r)^2 + \Gamma^2} [P_l(\cos \theta)]^2 + g(\xi_l) \end{aligned} \quad (7.134)$$

$$(7.135)$$

Aquí hemos definido una parte  $g(\xi_l)$  que representa el comportamiento *liso* en la energía; ésta además tiende a anularse si  $E$  es pequeña y/o  $l$  grande, ya que por definición  $\xi_l \equiv -\arctan[j_l(kR)/n_l(kR)]$ ; véase las ecuaciones (7.45) y (7.46). Despreciando esta contribución lisa y pequeña, tenemos finalmente que

$$\sigma \simeq \sigma_l = \int d\Omega |f_l(\theta)|^2 = \frac{\pi(2l+1)}{k^2} \frac{\Gamma}{(E - E_r)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (7.136)$$

que es la llamada *fórmula de Breit y Wigner* para una resonancia aislada, de altura  $4\pi(2l+1)/k^2$ , centrada en  $E = E_r$  y de anchura  $\Gamma$  medida a la semialtura.

**Ejercicio 7.14.** Corroborar estas propiedades de la función  $\sigma_l(E)$  en (7.100), esbozándola como función de la energía. ■

La interpretación de una resonancia, cuando la hay, es la siguiente. Llamemos a la función *total* de onda  $l$  en la zona externa  $r > R$ ,  $\psi_l^{\text{ext}}(\mathbf{r})$  y en la zona interna  $r < R$ ,  $\psi_l^{\text{int}}(\mathbf{r})$ . Cuando  $r \simeq R$  tendremos, salvo una constante,

$$\psi_l^{\text{ext}}(\mathbf{r}) = -i^l e^{i\delta_l} (2l+1) \{ \cos \delta_l j_l(kr) - \sin \delta_l n_l(kr) \} P_l(\cos \theta) \quad (7.137)$$

$$\simeq (2l+1) i^l e^{i\delta_l} \sin \delta_l n_l(kR) P_l(\cos \theta) \quad (\text{en } r \simeq R) \quad (7.138)$$

si suponemos que  $|\xi_l| \ll 1$  y por lo tanto, por (7.45),  $j_l(kR) \simeq 0$ . Como hicimos notar antes, esto equivale por (7.46) a suponer que la energía es pequeña y/o  $l$  grande. Por otro lado, salvo una constante,

$$\psi_l^{\text{int}}(\mathbf{r}) = e^{i\delta_l} \sin \delta_l \gamma_l(k, r) P_l(\cos \theta) \quad (7.139)$$

donde el primer factor representa según (7.94) la variación *rápida* en  $E$ , y el segundo factor  $\gamma_l(k, r)$  tiene una variación *lenta* en  $k$ , o  $E = \hbar^2 k^2 / 2\mu$ . Por (7.97), suponiendo de nuevo que  $|\xi_l| \ll 1$ ,

$$\psi_l^{\text{int}}(\mathbf{r}) \simeq \frac{\Gamma/2}{(E_r - E) - i\Gamma/2} g_l(k, r, \theta) \quad (7.140)$$

en donde  $g_l(k, r, \theta)$  es el producto de los dos últimos factores de (7.102). Es claro que la función de onda anterior satisface la ecuación de Schrödinger

$$(\hbar^2 k^2 / 2\mu - H_l) g_l(k, r, \theta) = 0 \quad (7.141)$$

con  $H_l$  el hamiltoniano total del sistema en onda parcial  $l$ . Vemos por (7.103) que *en resonancia*, es decir cuando  $\sigma_l$  es grande, la función de onda está altamente concentrada dentro de la región interna. Escribamos la función interna total en onda  $l$  dependiente del tiempo, como

$$\Psi_l(\mathbf{r}, t) \equiv \psi_l^{\text{int}}(\mathbf{r}) \phi(t) \quad (7.142)$$

$$\simeq \delta(E - E_r + i\Gamma/2) G_E(\mathbf{r}) \phi(t) \quad (7.143)$$



donde el último paso se debe a que la función  $\psi_l^{\text{int}}(\mathbf{r})$ , por (7.103), tiende a un pico fuerte en  $E \simeq E_r - i\Gamma/2$ . Notemos que el paso (7.105) equivale a una continuación analítica del problema a energías complejas. Ahora la función  $G_E(\mathbf{r})$  es *suave* en  $E$  y satisface

$$(E - H)G_E(\mathbf{r}) = 0 \quad E \equiv \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}. \quad (7.144)$$

Luego, como

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_l(\mathbf{r}, t) = E \Psi_l(\mathbf{r}, t) \quad (7.145)$$

sustituyendo aquí (7.105) tenemos que

$$\delta(E - E_r + i\Gamma/2)G_E(\mathbf{r}) \left[ \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \phi(t)}{\partial t} + E \phi(t) \right] = 0. \quad (7.146)$$

Tras integrar sobre  $E$ , queda la ecuación

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi(t)}{\partial t} + (E_r - i\Gamma/2)\phi(t) = 0 \quad (7.147)$$

cuya solución es

$$\phi(t) = e^{-iE_r t/\hbar} e^{-(\Gamma/2\hbar)t}. \quad (7.148)$$

Esta solución conduce al factor temporal exponencial en la densidad de probabilidad, dado por

$$|\phi(t)|^2 = e^{-t/\tau} \quad \tau \equiv \frac{\hbar}{\Gamma} \quad (7.149)$$

donde  $\tau$ , que es inversamente proporcional a la anchura  $\Gamma$ , es la *vida media* del estado resonante. Cuanto más angosta sea la resonancia, más se parece a un estado ligado o estacionario, cuya vida media sería infinita.

## 7.7. Dispersión coulombiana

Para el caso de un potencial central coulombiano

$$V(r) = -\frac{e^2}{r} \quad (7.150)$$

vimos que la parte radial  $R_{n\ell}(r)$  de la solución total  $\psi_{n\ell m}(\mathbf{r}) = R_{n\ell}(r)Y_{\ell m}(\theta, \phi)$  para estados ligados está dada por la ecuación (5.41). Tomando en cuenta que allí  $h(\rho)$  resultó ser un polinomio de orden  $n - \ell - 1$ , vemos que para  $r$  grande,

$$R_{n\ell}(r) \xrightarrow{r/a_0 \rightarrow \infty} r^{n-1} e^{-Kr} \quad K \equiv \sqrt{2\mu |E| / \hbar^2} \quad (n = 1, 2, \dots). \quad (7.151)$$

Este decaimiento es *más lento* que el asociado a un potencial de corto alcance. En potenciales de corto alcance, tales que  $V(r) = 0$  para  $r > R$ , en la región asintótica  $r \gg R$  la ecuación de Schrödinger radial se reduce a

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} [rR(r)] = E [rR(r)] \quad (7.152)$$

con solución

$$R(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} e^{-Kr}/r. \quad (7.153)$$

Tomando en cuenta la fórmula de Bohr (5.49) para eliminar el entero  $n$  en la ecuación (7.113), tenemos que

$$R_{n\ell}(r) \xrightarrow{r/a_0 \rightarrow \infty} \frac{e^{(-Kr+n \ln r)}}{r} \equiv \frac{\exp [-Kr + (\mu e^2 / \hbar^2 K) \ln r]}{r} \quad (7.154)$$

$$E = \frac{-e^2}{2a_0 n^2} \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} \simeq \frac{\hbar^2}{m e^2}. \quad (7.155)$$

Si pasamos del espectro discreto al continuo haciendo  $K = \pm i k$  de modo que  $E \equiv -\hbar^2 K^2 / 2\mu = \hbar^2 k^2 / 2\mu$ , tendremos que la forma asintótica de la función radial (7.116) será

$$R(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \frac{e^{\pm i(kr - \gamma \ln r)}}{r} \quad \gamma \equiv -\frac{m e^2}{\hbar^2 k} = -\frac{1}{ka_0}. \quad (7.156)$$

Por tanto, en vez de tener la onda esférica pura  $e^{\pm ikr}/r$  que observamos en (7.10) para un potencial dispersor de *corto alcance*, para el potencial de Coulomb, que es de *largo alcance*, se tiene una onda esférica *deformada* por el término logarítmico  $\gamma \ln r$ . Veremos ahora que esta deformación también ocurre en la onda plana entrante.

### 7.7.1. Solución cuántica exacta

La ecuación de Schrödinger para el potencial de Coulomb

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \quad (7.157)$$

permite para energías  $E = \hbar^2 k^2 / 2\mu$  *positivas* una solución más cómoda en coordenadas *parabólicas*  $(\xi, \eta, \theta)$ , definidas por

$$\xi \equiv r - z = 2r \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad (7.158)$$

$$\eta \equiv r + z \equiv 2r \cos^2 \frac{\theta}{2} \quad (7.159)$$

$$r = \frac{1}{2}(\xi + \eta) \quad \phi = \arctan\left(\frac{y}{x}\right) \quad (7.160)$$

donde  $(x, y, z)$  son las coordenadas cartesianas y  $(r, \theta, \phi)$  las coordenadas esféricas. En coordenadas parabólicas el operador laplaciano es

$$\nabla^2 = \frac{4}{\xi + \eta} \left[ \frac{\partial}{\partial \xi} \left( \xi \frac{\partial}{\partial \xi} \right) + \frac{\partial}{\partial \eta} \left( \eta \frac{\partial}{\partial \eta} \right) \right] + \frac{1}{\xi \eta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}. \quad (7.161)$$

Si suponemos que  $z$  es la dirección de incidencia del haz, la función de onda total  $\psi(\xi, \eta)$  no dependerá del ángulo  $\phi$  por simetría axial. Esto último sugiere que intentemos la solución

$$\psi(\xi, \eta) = e^{ikz} \Phi(\xi) = e^{ik(\eta - \xi)/2} \Phi(\xi) \quad (7.162)$$

la que al sustituirse en la ecuación de Schrödinger deja

$$\xi \Phi''(\xi) + (1 - ik\xi) \Phi'(\xi) - \gamma k \Phi(\xi) = 0 \quad (7.163)$$

$$\gamma \equiv \frac{Z_1 Z_2 e^2 \mu}{\hbar^2 k} = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{\hbar v}. \quad (7.164)$$

Notamos que esta  $\gamma$  se reduce a la  $\gamma$  usada antes en (7.117), si tomamos  $Z_1 = 1$ ,  $Z_2 = -1$  y  $\mu \simeq m$ .

**Ejercicio 7.15.** Verificar (7.122) a partir de (7.119) y (7.121). ■

Reconocemos (7.122) como la ecuación de Kummer (B.7) con solución regular

$$\Phi(\xi) = CM(-i\gamma, 1; ik\xi) \quad (7.165)$$

donde  $C$  es una constante arbitraria. Una forma asintótica de la función de Kummer  $M(a, c; x)$  para  $x \gg 1$ , que generaliza la forma (B.11) es (Erdelyi, página 278)

$$M(a, c; x) \xrightarrow{x \gg 1} \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(a)} e^{x+(a-c)\ln x} + \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(c-a)} e^{-a\ln(-x)}. \quad (7.166)$$

Esto permite escribir la forma asintótica de (7.121) como

$$\begin{aligned} \psi(\xi, \eta) = \psi(r, \theta) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} & \frac{Ce^{\pi\gamma/2}}{\Gamma(1+i\gamma)} \left\{ e^{i[kz + \ln k(r-z)]} \right. \\ & \left. + f_c(\theta) \frac{e^{i[kr - \gamma \ln 2kr]}}{r} \right\} \end{aligned} \quad (7.167)$$

$$f_c(\theta) \equiv -\frac{\gamma}{2k} e^{2i\sigma_0} \frac{e^{-2i\gamma \ln \sin \frac{\theta}{2}}}{\sin^2 \frac{\theta}{2}} \quad (7.168)$$

$$\sigma_0 \equiv \arg \Gamma(1+i\gamma) \quad (7.169)$$

$$e^{2i\sigma_0} = \frac{\Gamma(1+i\gamma)}{\Gamma(1-i\gamma)}. \quad (7.170)$$

Escogiendo  $C \equiv e^{-\pi\gamma/2}\Gamma(1+i\gamma)$  en (7.125), se tiene una *onda plana* entrante *deformada* por el largo alcance del potencial dispersor. También aparece la *onda esférica* saliente deformada vista en (7.117) (salvo por una fase sin importancia), multiplicada por una *amplitud de dispersión* (llamada de Coulomb)  $f_c(\theta)$ . Empleando (7.116) y (7.126) se llega finalmente a

$$\frac{d\sigma_c}{d\Omega} = |f_c(\theta)|^2 = \frac{\gamma^2}{4k^2 \sin^4 \frac{\theta}{2}} \equiv \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{2\mu v^2} \right)^2 \frac{1}{\sin^4 \theta/2}. \quad (7.171)$$

Aquí usamos la definición (7.122) de  $\gamma$  y la relación  $\hbar k = \mu v$ . El hecho que en (7.129) no aparezca ninguna cantidad *cuántica* (como la constante  $\hbar$  por ejemplo), hace sospechar que éste sea un resultado *clásico*. En efecto, (7.129) es la *fórmula*

de *Rutherford*, la cual fue obtenida clásicamente en 1911 (véase [http://137.193.61.237/docs/Derivation\\_of\\_scattering\\_formula.pdf](http://137.193.61.237/docs/Derivation_of_scattering_formula.pdf)).

### 7.7.2. Desarrollo en ondas parciales

Partiendo de la solución completa  $\psi(r, \theta)$  de la ecuación de Schrödinger para el potencial de Coulomb con energías positivas descomponiéndola en ondas parciales

$$\psi(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} A_l g_l(kr) P_l(\cos \theta). \quad (7.172)$$

donde la función  $g_l(kr)$  será solución de

$$\left[ \frac{d^2}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{d}{dx} - \frac{l(l+1)}{x^2} - \frac{2\gamma}{x} + 1 \right] g_l(x) = 0 \quad (7.173)$$

donde  $x \equiv kr$ . Como para  $x \rightarrow 0$  la solución regular es  $x^l$ , definamos

$$g_l(x) \equiv x^l e^{ix} \phi_l(x) \quad \phi_l(0) = 1. \quad (7.174)$$

Sustituyendo (7.136) en (7.135) encontramos que

$$\phi_l(x) = M(l+1+i\gamma, 2l+2; -2ix) \quad (7.175)$$

donde  $M(a, c; x)$  se define por la ecuación (B.8). Asintóticamente,

$$g_l(x) \xrightarrow{x \rightarrow \infty} \frac{\sin(x - l\pi/2 - \gamma \ln 2x + \sigma_l)}{x} \quad (7.176)$$

$$\sigma_l \equiv \arg \Gamma(l+1+i\gamma) \quad (7.177)$$

$$e^{2i\sigma_l} = \frac{\Gamma(l+1+i\gamma)}{\Gamma(l+1-i\gamma)} \quad (7.178)$$

donde notamos que (7.139) y (7.140) generalizan las ecuaciones (7.127) y (7.128). Generalizando al caso de la dispersión por un potencial  $V(r) + Z_1 Z_2 e^2/r$ , donde  $V(r) = 0$  si  $r > R$  que podría ser, por ejemplo, el potencial nuclear de corto alcance que siente

una partícula alfa dispersada por otro núcleo. La función de onda total será

$$\psi(\mathbf{r}) \equiv \sum_{l=0}^{\infty} C_l \frac{u_l(kr)}{r} P_l(\cos \theta) \quad (7.179)$$

donde  $u_l(kr)$  satisfará, para  $r > R$ ,

$$\left[ \frac{d^2}{dx^2} - \frac{l(l+1)}{x^2} - \frac{2\gamma}{x} + 1 \right] u_l(x) = 0 \quad x \equiv kr > kR. \quad (7.180)$$

Esta tendrá para solución regular a  $G_l(x)$  y solución irregular a  $H_l(x)$ . Asintóticamente, éstas serán,

$$u_l(x) = \begin{cases} G_l(x) \equiv x g_l(x) \longrightarrow_{x \rightarrow \infty} \sin(x - l\pi/2 - \gamma \ln 2x + \sigma_l) \\ H_l(x) \equiv x h_l(x) \longrightarrow_{x \rightarrow \infty} \cos(x - l\pi/2 - \gamma \ln 2x + \sigma_l). \end{cases} \quad (7.181)$$

Escribamos la solución general de (7.142), como

$$u_l(x) \xrightarrow{x > kR} (1 + S_l)G_l(x) + i(1 - S_l)H_l(x) \quad (7.182)$$

$$S_l \equiv e^{2i\delta_l} \xrightarrow{R \rightarrow 0} 1. \quad (7.183)$$

**Ejercicio 7.16.** Comprobar que se satisfacen las ecuaciones (7.137) – (7.140). ■

Empleando (7.143) se tiene, por tanto,

$$u_l(x) \xrightarrow{x \rightarrow \infty} e^{-i\epsilon_l(x)} + S_l e^{i\epsilon_l(x)} \quad (7.184)$$

$$\epsilon_l(x) \equiv x - \gamma \ln 2x - (l+1)\frac{\pi}{2} + \sigma_l. \quad (7.185)$$

Pedimos que la forma asintótica de la (7.141) sea, como antes,

$$\psi(r, \theta) \xrightarrow{x \rightarrow \infty} e^{i[kz + \gamma \ln k(r-z)]} + f(\theta) \frac{e^{i[kr - \gamma \ln 2kr]}}{r} \quad (7.186)$$

$$z \equiv r \cos \theta \quad r - z = 2r \sin^2(\theta/2) \quad (7.187)$$

salvo que ahora  $f(\theta)$  es la amplitud *total*. Comparando coeficientes con (7.145), tendremos que

$$C_l = \frac{1}{2k} (2l+1) i^l e^{i\sigma_l} \quad (7.188)$$

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) [S_l e^{2i\sigma_l} - 1] P_l(\cos \theta) \xrightarrow{\sigma_l \rightarrow 0} f_N(\theta) \quad (7.189)$$

donde  $f_N(\theta)$  es la amplitud de dispersión (nuclear) debida exclusivamente al potencial (nuclear)  $V(r)$ , como en (7.39). Por otro lado, si  $S_l \rightarrow 0$ ,  $f(\theta)$  se reduce por (7.147) a la descomposición en ondas parciales de la amplitud de dispersión de Coulomb,

$$f_c(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) [e^{2i\sigma_l} - 1] P_l(\cos \theta) \quad (7.190)$$

que tiene la forma de (7.139), excepto que  $\delta_l$  se reemplaza por  $\sigma_l$ . A diferencia de la serie infinita (7.39); sin embargo, la serie de Coulomb (7.148) *no converge* ya que, usando (7.140),

$$\frac{\sigma_{l+1}}{\sigma_l} = \frac{\ln \Gamma(l+2+i\gamma)}{\ln \Gamma(l+1+i\gamma)} \xrightarrow{k \rightarrow 0, \gamma \rightarrow \infty} O(1). \quad (7.191)$$

Debemos contrastar esto con (7.47).

**Ejercicio 7.17.** a) Use la (7.140) y la aproximación de Stirling (A.11) para demostrar detalladamente el resultado (7.149). b) Use la (7.141), (7.145) y (7.146) para establecer la (7.147). ■

Finalmente, notamos que la ecuación (7.147) puede escribirse usando (7.148) en la forma

$$f(\theta) = f_c(\theta) + \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) (S_l - 1) e^{2i\sigma_l} P_l(\cos \theta) \quad (7.192)$$

donde es evidente que la suma *si* convergirá rápidamente. Una forma alternativa muy común, que expresa la amplitud total

como suma de contribuciones de Coulomb, nuclear y de interferencia ( $CN$ ), es

$$f(\theta) = f_C(\theta) + f_N(\theta) + f_{CN}(\theta) \quad (7.193)$$

$$f_{CN}(\theta) \equiv \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)(e^{2i\delta_l} - 1)(e^{2i\sigma_l} - 1)P_l(\cos \theta). \quad (7.194)$$

Esto permite dar la sección diferencial como

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta)|^2 = |f_C(\theta)|^2 + |f_N(\theta)|^2 + \text{interferencia}. \quad (7.195)$$

### 7.7.3. Polos de la amplitud

Presentaremos ahora una propiedad formidable de la amplitud de dispersión coulombiana

$$f_c(\theta) \equiv \sum_{l=0}^{\infty} f_l(\theta). \quad (7.196)$$

Por (7.140) y (A.1),  $f_l$  tiene polos simples cuando

$$l+1+i\gamma = 0, -1, -2, \dots \quad (7.197)$$

o bien, por (7.117), cuando

$$-i\gamma \equiv -\frac{i}{ka_0} = n = l+1, l+2, \dots \quad (l = 0, 1, 2, \dots) \quad (7.198)$$

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2ma_0^2} \frac{1}{n^2} \equiv -\frac{e^2}{2a_0 n^2}. \quad (7.199)$$

Esta última es la fórmula de Bohr-Sommerfeld. Véase la figura 7.8.



# DISPERSIÓN

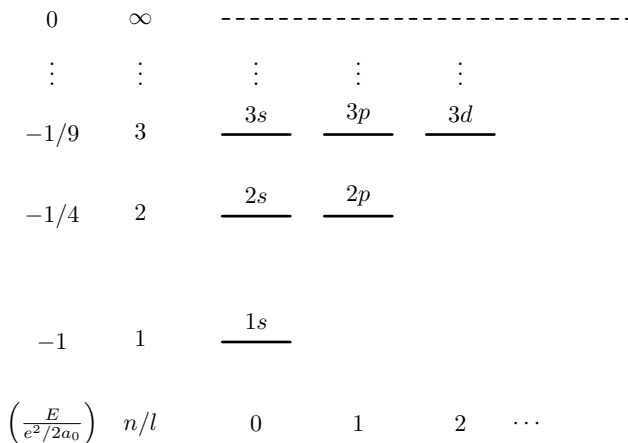


Figura 7.8

## 7.8. Polos de Regge

La relación (7.154) es en realidad

$$l = -1 - i\gamma + \{0, -1, -2, \dots\} \quad (7.200)$$

$$\equiv -i\gamma - p \equiv -\frac{i}{ka_0} - p \quad (p = 1, 2, 3, \dots). \quad (7.201)$$

Podemos preguntar, para  $E = \hbar^2 k^2 / 2m$  real, ¿en qué puntos de  $l$  *compleja* tendrá polos  $f_l$ ? La respuesta es para  $p = 1$ ,

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{-e^2}{2a_0(l+1)^2} \quad (7.202)$$

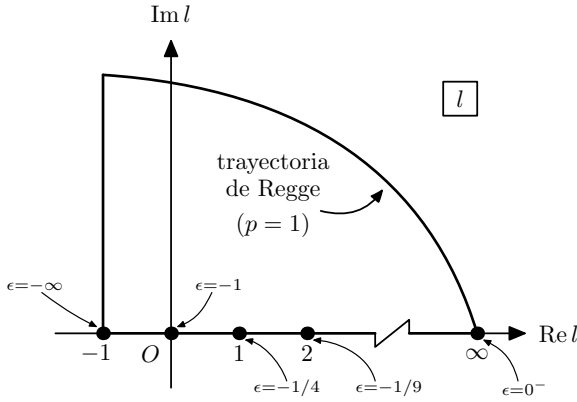


Figura 7.9

o bien,

$$\begin{aligned}
 \epsilon \equiv 2a_o E / e^2 &= \frac{-1}{(l+1)^2} = -\infty \quad (l = -1) \quad \text{no físico} \\
 &= -1 \quad (l = 0) \\
 &= -1/4 \quad (l = 1) \\
 &= -1/9 \quad (l = 2) \\
 &\vdots \\
 &= 0^- \quad (l = \infty).
 \end{aligned}$$

La trayectoria cerrada en el plano  $l$  de la figura 7.9 se llama *trayectoria de Regge*; pasa por los *polos de Regge*, que en este caso del potencial de Coulomb  $V(r) = -e^2/r$  se encuentran sobre el *eje real*. El polo en  $\text{Re } l = -1$  no es físico ya que da lugar a un estado infinitamente ligado. Por otro lado, para un potencial de *corto alcance* tenemos, por (7.89), que

$$f_l \propto e^{2i\delta_l} - 1 \equiv \frac{2i}{\cot \delta_l - i}. \quad (7.203)$$

Esto diverge cuando  $\cot \delta_l = i$ , y a su vez lleva a una ecuación compleja

$$l = l(E) \equiv l_0 + il_1 \quad (l_0, l_1 \text{ reales}) \quad (7.204)$$

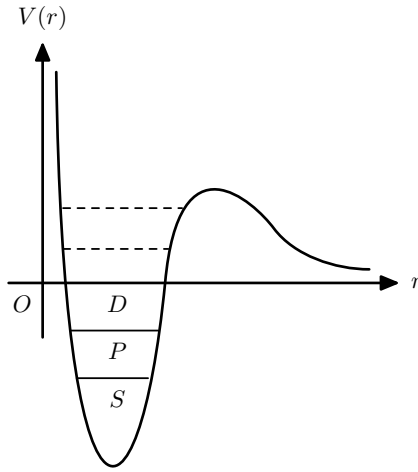


Figura 7.10

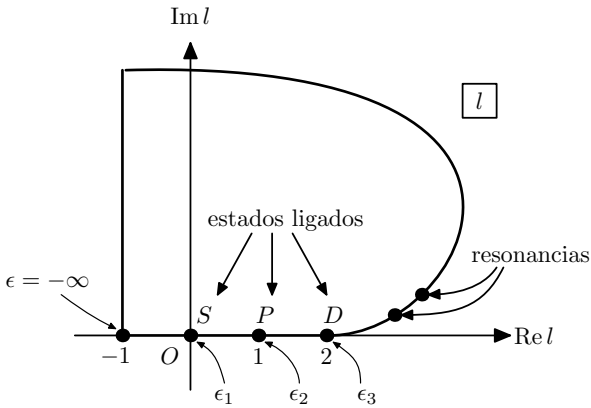


Figura 7.11

que será la trayectoria de Regge correspondiente. Para un potencial como el de la figura 7.10, tendremos los polos y trayectoria de modo que la curva *se desprende* del eje real a partir de una cierta  $l$  (real). Si  $l_1 \ll l_0$  tendremos, por desarrollo de Taylor,

que

$$\cot \delta_l = \cot \delta_{l_0} + il_1 \left[ \frac{\partial}{\partial l} \cot \delta_l \right]_{l=l_0} + \dots = i \quad (7.205)$$

lo que implica  $\cot \delta_{l_0} = 0$  y, por (7.58), para  $l_0 = 0$ , por ejemplo,

$$\sigma_0 = \frac{4\pi}{k^2} \xrightarrow{k \rightarrow 0} \infty \quad (7.206)$$

esto es precisamente el atributo de una resonancia  $S$ .



## MÉTODOS DE APROXIMACIÓN VARIACIONALES Y SEMICLÁSICOS

Estudiaremos ahora métodos de aproximación que son adecuados para problemas con estados ligados que *no* permiten soluciones analíticas o gráficas. El *método variacional* por lo general es útil para describir el estado fundamental, en tanto que el método *semiclásico*, o WKB (por Wentzel, Kramers y Brillouin), lo es para los estados altamente excitados.

### 8.1. El principio variacional Rayleigh-Ritz

Consideremos un Hamiltoniano general  $H$ , cuyo espectro  $\{E_n | E_0 \leq E_1 \leq E_2 \dots\}$  y cuyas funciones propias correspondientes  $\psi_n$   $n = 0, 1, 2, \dots$ , son desconocidas. Queremos demostrar que una *cota superior rigurosa* a la energía  $E_0$  del estado fundamental, será el *valor esperado* del Hamiltoniano

$$\mathcal{E} \equiv \langle \phi | H | \phi \rangle \quad (8.1)$$

con respecto a cualquier *función de prueba*  $\phi$  normalizada. Sólo pediremos que  $\phi$  pueda ser desarrollada en términos del conjunto (supuestamente completo y ortonormal) de las funciones  $\psi_n$ . Es decir

$$\phi = \sum_{n=0}^{\infty} C_n \psi_n \quad \langle \psi_n | \psi_m \rangle = \delta_{n,m} \quad (8.2)$$

donde por  $\langle \phi | \phi \rangle = 1$  se tiene que

$$\sum_{n=0}^{\infty} |C_n|^2 = 1. \quad (8.3)$$

Sustituyendo (8.2) en (8.1) y utilizando el hecho que  $(E_n - H)\psi_n = 0$ , se tiene

$$\mathcal{E} = \sum_{n,m=0}^{\infty} C_n^* C_m \langle \psi_n | H | \psi_m \rangle \quad (8.4)$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} |C_n|^2 E_n = \sum_{n=0}^{\infty} |C_n|^2 (E_n - E_0) + E_0 \quad (8.5)$$

donde empleamos (8.3) en la última igualdad. Como la suma es de términos no negativos, se concluye que  $\mathcal{E} - E_0 \geq 0$ . Este resultado es *el teorema variacional de Rayleigh-Ritz*

$$\mathcal{E} \geq E_0. \quad (8.6)$$

**Ejercicio 8.1.** Suponiendo que una función de prueba  $\phi$ , es ortogonal a los primeros  $n$  estados propios de  $H$  (digamos,  $m = 0, 1, 2, \dots, n - 1$ ), demuestre que el valor esperado  $\mathcal{E}E \equiv \langle \phi | H | \phi \rangle$  será una cota superior al  $n$ -ésimo estado excitado, es decir, que  $\mathcal{E}E \geq E_n$ . ■

### 8.1.1. El oscilador armónico unidimensional

Como ejemplo de la ecuación (8.5) consideremos el oscilador armónico unidimensional, cuyo Hamiltoniano, energía y función propia del estado fundamental son, respectivamente, por (2.96), (2.103) y (2.106)

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \quad (8.7)$$

$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega \quad (8.8)$$

$$\psi_0(x) = (\sqrt{\pi} x_0)^{-1/2} e^{-x^2/2x_0^2} \quad (8.9)$$

$$x_0 \equiv \sqrt{\hbar/m\omega}. \quad (8.10)$$

Ensayemos con la *función de prueba*

$$\phi = C(a^2 - x^2)^2 \theta(a - |x|) \quad (8.11)$$

$$\langle \phi | \phi \rangle = 1 \Rightarrow C = \left( 2 \int_0^a dx (x^2 - a^2)^4 \right)^{-1/2} = \sqrt{\frac{5 \cdot 7 \cdot 9}{256 a^9}} \quad (8.12)$$

la cual, por inspección, asemeja *cualitativamente* a la función propia  $\psi_0(x)$  en (8.6). El valor esperado (8.1) será función del parámetro  $a^2$ , ya que

$$\mathcal{E}(a^2) = C^2 \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \int_{-a}^a dx \phi^*(x) \phi''(x) \right) \quad (8.13)$$

$$+ \frac{1}{2} m \omega^2 \int_{-a}^a dx x^2 |\phi(x)|^2 \right) \quad (8.14)$$

$$= \left( \frac{5 \cdot 7 \cdot 9}{256 a^9} \right) \left( \frac{\hbar^2}{2m} \frac{256}{3 \cdot 5 \cdot 7} a^7 + \frac{1}{2} m \omega^2 \frac{256 a^{11}}{5 \cdot 7 \cdot 9 \cdot 11} \right) \quad (8.15)$$

$$= \frac{3}{2} \frac{\hbar^2}{m a^2} + \frac{1}{22} m \omega^2 a^2. \quad (8.16)$$

El *valor mínimo* de esta cota superior a  $E_0$  se obtiene de

$$\frac{d\mathcal{E}(a^2)}{da^2} = 0 \Rightarrow a_0^2 = \sqrt{33} \frac{\hbar}{m\omega} \quad (8.17)$$

$$\mathcal{E}(a_0^2) = \sqrt{\frac{12}{11}} \frac{1}{2} \hbar \omega \simeq 1.04447 \frac{1}{2} \hbar \omega. \quad (8.18)$$

Es decir, la estimación está sólo un 4% por encima del valor exacto  $E_0 = \hbar\omega/2$ .

**Ejercicio 8.2.** Considere una partícula en una caja unidimensional de longitud  $L$  centrada en el origen. Construya una función de prueba  $\phi(x)$  que satisfaga las condiciones correctas en  $x = \pm L/2$  y estime la energía del estado base cuando  $\phi(x)$  sea un polinomio *a)* de segundo grado y *b)* de cuarto grado. *c)* Compare estos resultados con el resultado exacto (2.22) para  $n = 1$ . *d)* Use el polinomio más simple posible (con un sólo nodo) para estimar la energía del primer estado excitado, (2.22) con  $n = 2$ . *e)* ¿Será este valor esperado una cota superior rigurosa? ¿Por qué? ■

### 8.1.2. Pozos atractivos de forma arbitraria

Una aplicación sumamente interesante y útil del principio variacional es la demostración que *en una y dos dimensiones*,



cualquier pozo potencial atractivo tendrá un estado ligado. Consideremos para una dimensión el pozo

$$V(x) = -|V(x)| \quad (8.19)$$

utilizando la función de prueba

$$\phi(x) = Ce^{-\alpha x^2} \quad (8.20)$$

$$\langle \phi | \phi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \phi^2(x) = 1 \Rightarrow C = \left( \frac{2\alpha}{\pi} \right)^{1/4}. \quad (8.21)$$

El valor esperado

$$\mathcal{E}(\alpha) = \langle \phi | H | \phi \rangle \quad (8.22)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m} C^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\alpha x^2} \frac{d^2}{dx^2} e^{-\alpha x^2} \quad (8.23)$$

$$- C^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx |V(x)| e^{-2\alpha x^2} \quad (8.24)$$

$$= \frac{\hbar^2 \alpha}{2m} - \sqrt{\frac{2\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-2\alpha x^2} |V(x)| \quad (8.25)$$

tendrá un valor mínimo para un valor  $\alpha = \alpha_0$ , tal que

$$\left. \frac{d\mathcal{E}(\alpha)}{d\alpha} \right|_{\alpha=\alpha_0} = 0, \quad (8.26)$$

$$\frac{\hbar^2}{2m} - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{\sqrt{\alpha_0}} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-2\alpha_0 x^2} |V(x)| \quad (8.27)$$

$$+ 2 \sqrt{\frac{2\alpha_0}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 e^{-2\alpha_0 x^2} |V(x)| = 0. \quad (8.28)$$

Multiplicando la última relación por  $\alpha_0$  y sustituyendo en (8.12), queda

$$\mathcal{E}(\alpha_0) = -\sqrt{\frac{2\alpha_0}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-2\alpha_0 x^2} |V(x)| \left( \frac{1}{2} + 2\alpha_0 x^2 \right) < 0. \quad (8.29)$$

Pero como  $\mathcal{E}(\alpha_0) \geq E_0$  por (8.5), concluimos que la energía exacta del estado fundamental es negativa

$$E_0 < 0$$

independientemente de la *forma*, *profundidad* y *anchura* del pozo. En (2.17) vimos que el caso muy particular del pozo rectangular tiene siempre un estado ligado.

**Ejercicio 8.3.** Repita el análisis para dos dimensiones en coordenadas polares  $r, \theta$ ; con la función de prueba  $Ce^{-\alpha r^2}$ . Demuestre a) que  $\mathcal{E}E(\alpha_0) = -8\alpha_0^2 \int_0^\infty dr r^3 |V(r)| e^{-2\alpha_0 r^2}$ , y de aquí b) que habrá siempre un estado ligado en el pozo central  $V(r) = -|V(r)|$  (independiente de  $\theta$ ), pero sólo si  $\int dr r e^{-2\alpha_0 r^2} |V(r)| > \frac{\hbar^2}{4m}$ . [*Sugerencia:* Usar métodos gráficos para encontrar la condición bajo la cual existe una solución con  $\alpha_0 > 0$ .] ■

Consideremos finalmente el caso en  $d = 3$  dimensiones con la función de prueba

$$\phi(r) = Ce^{-\alpha r^2} \quad \langle \phi | \phi \rangle = 1 \Rightarrow C = \left( 2\alpha/\pi \right)^{3/4}. \quad (8.30)$$

Se obtiene que

$$\langle \phi | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 | \phi \rangle = -3 \frac{\hbar^2}{2m} C^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\alpha x^2} \frac{d^2}{dx^2} e^{-\alpha x^2} \quad (8.31)$$

$$\times \left( \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{-2\alpha y^2} \right)^2 = \frac{3}{2} \frac{\hbar^2 \alpha}{m}. \quad (8.32)$$

Finalmente,  $\mathcal{E}(\alpha_0) < 0$  si y sólo si

$$-\int_0^\infty dr r^2 |V(r)| (1 - 4\alpha_0 r^2) e^{-2\alpha_0 r^2} < 0. \quad (8.33)$$

Es decir, no para cualquier pozo potencial en 3 dimensiones habrá un estado ligado.

**Ejercicio 8.4.** Aplique la condición (8.17) al potencial  $V(r) = -V_0 \times (\pi^{1/2} \epsilon)^{-3} e^{-r^2/\epsilon^2}$ ,  $V_0 > 0$ , estudiando en especial el límite  $\epsilon \rightarrow 0^+$ . ■

### 8.1.3. El átomo de hidrógeno

Estimemos el valor de la energía del estado fundamental del átomo de hidrógeno (cuyo valor exacto es  $E_0 = -e^2/2a_0$  con  $a_0 \equiv \hbar^2/me^2$ ), usando la función de prueba gaussiana  $\phi(\mathbf{r}) = Ce^{-\alpha r^2}$ , con  $\alpha$  un parámetro variacional. Notemos primero que

$$\int_0^\infty dr r e^{-\beta r^2} = \frac{1}{2\beta} \int_0^\infty dy e^{-y} = \frac{1}{2\beta} \quad (8.34)$$

$$I(\beta) \equiv \int_0^\infty dr e^{-\beta r^2} = \sqrt{\frac{1}{\beta}} \int_0^\infty dy e^{-y^2} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\beta}} \quad (8.35)$$

$$-I'(\beta) = \int_0^\infty dr r^2 e^{-\beta r^2} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\beta^3}} \quad \text{etc.} \quad (8.36)$$

De  $I'(\beta)$  y  $\langle \phi | \phi \rangle = 1$  obtenemos  $C = (2\alpha/\pi)^{3/4}$ . Luego

$$\mathcal{E}(\alpha) = 4\pi C^2 \int_0^\infty dr r^2 e^{-\alpha r^2} \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) - \frac{e^2}{r} \right] e^{-\alpha r^2} \quad (8.37)$$

$$= \sqrt{\frac{8}{\pi}} \left( \frac{3}{2} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{\hbar^2}{2m} \alpha - e^2 \sqrt{\alpha} \right). \quad (8.38)$$

El valor de  $\alpha$  que minimiza  $\mathcal{E}(\alpha)$ , digamos  $\alpha_0$ , se obtiene de  $\mathcal{E}'(\alpha_0) = 0$ ; esto deja  $\alpha_0 = 8/9\pi a_0^2$ , y por tanto

$$\mathcal{E}(\alpha_0) = -\frac{8}{3\pi} \frac{e^2}{2a_0} > -\frac{e^2}{2a_0} = E_0. \quad (8.39)$$

Como  $8/3\pi \simeq 0.8488$ , el error es aproximadamente 15 %.

### 8.1.4. El deuterón

Estimaremos ahora la energía del estado fundamental de una pareja neutrón-protón que interactúa con el potencial exponencial (5.83). Con  $a = 2F$  y  $v_0 = 36\text{MeV}$ , tenemos una energía de

amarre exacta  $E_0 = -2.2\text{MeV}$ , que es aproximadamente la energía de amarre del deuterón. Como función de prueba usamos

$$\phi(\mathbf{r}) = R(r)Y_{00}(\theta, \phi) \equiv Ce^{-\alpha r/2a}/\sqrt{4\pi}. \quad (8.40)$$

Usando (8.18) obtenemos que  $C = \alpha^3/2a^3$ , y

$$\mathcal{E}(\alpha) = \langle \phi | -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(r) | \phi \rangle \quad (8.41)$$

$$= \frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \frac{\alpha}{2a} \right)^2 - v_0 \left( \frac{\alpha}{\alpha+1} \right)^3. \quad (8.42)$$

Si usamos  $\hbar^2/m \simeq 41.47\text{MeV}\cdot\text{F}^2$  y  $\mu \simeq m/2$ , la condición  $\mathcal{E}'(\alpha_0) = 0$  conduce a

$$\frac{(\alpha_0 + 1)^4}{\alpha_0} = \frac{6v_0ma^2}{\hbar^2} \simeq 20.83 \Rightarrow \alpha_0 \simeq 1.266 \quad (8.43)$$

donde se resolvió gráficamente la ecuación en  $\alpha_0$ . Finalmente, obtenemos

$$\mathcal{E}(\alpha_0) = -2.13\text{MeV}$$

con un error del 3 % respecto al valor exacto  $E_0 = -2.245\text{MeV}$ .

**Ejercicio 8.5.** Considere una partícula en un potencial  $V(x) = V_0(2x/L)^{2n}$  ( $n$  entero positivo). Note que  $n = 1$  representa a un oscilador armónico y  $n = \infty$  un pozo infinito. *a)* Estime la energía del estado fundamental en función de  $n$ , empleando como función de prueba  $\phi(x)$  (i)  $e^{-x^2/2a^2}$  y (ii)  $\cos(\pi x/2a)$  ( $x \leq a$ )  $y = 0$  ( $x > a$ ), usando  $a$  como parámetro variacional. *b)* Grafique ambas funciones de prueba  $\phi(x)$ . *c)* Compare con el resultado exacto y decida cuál de las dos funciones, (i) o (ii), da mejor resultado en función de  $n$ . ■

### 8.1.5. El charmonio

Ahora estimaremos la energía fundamental del potencial lineal (5.95) para onda  $S$ . Como función radial de prueba, tomaremos

$$\phi(r) = Cre^{-\beta r^2/2} \rightarrow 0 \quad \text{para } r \rightarrow 0 \quad (8.44)$$

$$\int_0^\infty dr |\phi(r)|^2 = 1 \Rightarrow C^2 = 4\sqrt{\frac{\beta^3}{\pi}}. \quad (8.45)$$

Dado que el Hamiltoniano  $H$  aparece en (5.96), tenemos

$$\mathcal{E}(\beta) = \int_0^\infty dr \phi^*(r) H \phi(r) = 3 \frac{\hbar^2}{4\mu} \beta + \frac{2g}{\sqrt{\pi}\beta} - V_0 \quad (8.46)$$

$$\mathcal{E}'(\beta_0) = 0 \Rightarrow \beta_0 = \left( \frac{4\mu g}{3\hbar^2 \sqrt{\pi}} \right)^{2/3} \quad (8.47)$$

$$\mathcal{E}(\beta_0) = \frac{3}{2} \left( \frac{6}{\pi} \right)^{1/3} \left( \frac{g^2 \hbar^2}{\mu} \right)^{1/3} - V_0 \simeq 0.153 \text{ GeV}. \quad (8.48)$$

Aquí empleamos los valores de  $g, \mu$  y  $V_0$  utilizados en la figura 6.2, así como el valor exacto de  $E_0 = |x_1|(g^2 \hbar^2 / 2\mu)^{1/3} - V_0 = 0.151 \text{ GeV}$ . Este cae sólo un 1.3 % debajo de su valor variacional.

### 8.1.6. El helio atómico

Pasemos ahora a un ejemplo de un sistema de dos cuerpos que *no* puede reducirse al caso de un solo cuerpo, como el del sistema neutrón n-protón. Consideremos los átomos heliodes (dos electrones) con Hamiltoniano

$$H = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \quad (8.49)$$

$$\equiv H_0 + \frac{1}{r_{12}} \quad (8.50)$$

( $e = \hbar = m = 1$ ) donde  $\mathbf{r}_1$  y  $\mathbf{r}_2$  son las coordenadas de los electrones, y  $r_{12}$  la separación entre ambos;  $Z = 2$  para el helio,  $Z = 3$  para el ion  $Li^+$ , etc. Propongamos como función de prueba el producto de funciones hidrogenoides

$$\phi_{Z'}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = C e^{-Z' r_1} e^{-Z' r_2}. \quad (8.51)$$

Aquí  $Z'$  se tomará como un parámetro variacional que puede tomar valores no enteros. Usando (7.30), la normalización da

$$1 = |C|^2 \int d^3 \mathbf{r}_1 \int d^3 \mathbf{r}_2 e^{-2Z'(r_1+r_2)} \Rightarrow C = \frac{Z'^3}{\pi}. \quad (8.52)$$

Por otro lado, tenemos de (8.26) que

$$\int d^3\mathbf{r}_1 \int d^3\mathbf{r}_2 \phi_{Z'}^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) H_0 \phi_{Z'}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (8.53)$$

$$= 2C^2 \int d^3\mathbf{r}_1 e^{-Z'r_1} \left[ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1} \right] e^{-Z'r_1} \int d^3\mathbf{r}_2 e^{-2Z'r_2} \quad (8.54)$$

$$= Z'^2 - 2ZZ'. \quad (8.55)$$

Del último paso vemos que si  $Z = Z'$ , el valor esperado se reduce a la *suma* de dos energías del estado fundamental del átomo hidrogenoide,  $-\frac{1}{2}Z^2 - \frac{1}{2}Z^2$ . El valor esperado de la interacción  $r_{12}^{-1}$  es fácil de calcular en coordenadas *elípticas*  $s = r_1 + r_2$ ,  $t = r_1 - r_2$  y  $u = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \equiv r_{12}$ , donde

$$0 \leq u \leq s \leq \infty \quad -u \leq t \leq u, \quad (8.56)$$

$$d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 = \pi^2 (s^2 - t^2) u ds dt du. \quad (8.57)$$

Entonces,

$$\begin{aligned} & \int d^3\mathbf{r}_1 \int d^3\mathbf{r}_2 \phi_{Z'}^2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \\ &= \pi^2 C^2 \int_0^\infty ds \int_0^s du \int_{-u}^u dt e^{-2Z's} (s^2 - t^2) = \frac{5}{8} Z'. \end{aligned} \quad (8.58)$$

**Ejercicio 8.6.** *a)* Compruebe la integración (8.29). *b)* Expresé  $r_{12}^{-1}$  mediante la identidad  $\sum_{l=0}^\infty (r_{<}^l / r_{>}^{l+1}) P_l(\cos \theta)$  [que generaliza (6.76) o (C.1)] y, utilizando las dos integrales de (7.30), efectúe las integrales (8.31) en coordenadas *esféricas polares*. ■

Combinando los resultados (8.29) y (8.31) se tiene, para la energía variacional

$$\mathcal{E}(Z') = \langle \phi_{z'} | H | \phi_{z'} \rangle = \int d^3\mathbf{r}_1 \int d^3\mathbf{r}_2 \phi_{Z'}^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) H \phi_{Z'}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (8.59)$$

$$= Z'^2 - 2ZZ' + \frac{5}{8} Z'. \quad (8.60)$$

El mínimo ocurre si

$$\mathcal{E}'(Z_0) = 0 \Rightarrow Z_0 = Z - \frac{5}{16} \quad (8.61)$$

lo cual da para la cota superior mínima

$$\mathcal{E}(Z_0) = -\left(Z - \frac{5}{16}\right)^2 \geq E_0. \quad (8.62)$$

Esto se interpreta como la suma de dos energías  $-(Z - 5/16)^2/2$  correspondientes a dos electrones independientes, cada uno de los cuales sienten una carga nuclear hidrogenoide *reducida* en  $5/16$ , debida al efecto pantalla producido por el otro electrón. Notamos que el resultado variacional (8.34) es *energéticamente más bajo* que el resultado perturbativo a primer orden

$$\epsilon_0 + \epsilon_1 = \langle \phi_Z | H_0 + r_{12}^{-1} | \phi_Z \rangle = -\left(Z^2 - \frac{5}{8} Z\right) \quad (8.63)$$

que se obtiene de (8.32) poniendo  $Z' = Z$ , precisamente por la libertad adicional de variar  $Z'$ . La energía de ionización del átomo (o ion) helioidal se define como

$$I(Z) \equiv -E(Z) - \frac{1}{2}Z^2 \quad (8.64)$$

donde  $-\frac{1}{2}Z^2$  es la energía de amarre de *un* electrón hidrogenoide y  $E(Z)$  es la energía total del átomo (o ion) helioidal. La tabla 8.1 ilustra los valores de  $I(Z)$ , en unidades de rydbergs (1 rydberg =  $e^2/2a_0 \simeq 13.6$  eV). Se comparan los valores de  $E(Z)$  perturbativos dados por (8.35), variacionales dados por (8.34) y experimentales, para varios casos. Observamos que para el helio ( $Z = 2$ ) el porcentaje de error del cálculo perturbativo es de 17 %, en tanto que el del variacional es apenas del 6 %. Este último puede reducirse aún más si como función de prueba se trasciende del *simple producto* (8.27) de orbitales de electrón independiente. Así, Hylleraas (1928) probó (8.27) multiplicada por la función  $(1 + br_{12})$ , con  $b$  otro parámetro variacional, reduciendo el error a 0.4 %. Aumentando el número de parámetros libres de dos a siete, el mismo investigador consiguió reducir el

	He	Li <sup>+</sup>	Be <sup>++</sup>	B <sup>+++</sup>	C <sup>++++</sup>
$Z$	2	3	4	5	6
$I$ perturbativo	1.50	5.250	11	18.750	28.50
$I$ variacional	1.6953	5.445	11.195	18.945	28.695
$I$ experimental	1.810	5.560	11.307	19.061	28.816

Cuadro 8.1

error a 0.01 %. Pekeris en 1959, con 1079 parámetros, utilizando una computadora electrónica, redujo el error a  $10^{-7}$  %. El método variacional se vuelve muy laborioso al aplicarse a átomos más pesados, pero se consigue un error de  $\simeq 1$  % (contra 6 % por perturbaciones) para, por ejemplo, el Li (tres electrones) con dos parámetros que vienen a ser las cargas efectivas vistas por un electrón en la órbita 1s o 2s.

### 8.1.7. El ion $H_2^+$

Volvamos a considerar la *molécula más sencilla*  $H_2^+$  de la figura 6.5. Tratándose de un sólo electrón en el campo de dos protones, que suponemos fijos y separados entre sí por una distancia  $R$ , el Hamiltoniano será

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2} + \frac{e^2}{R} \quad (8.65)$$

donde  $\mathbf{r}_1$  y  $\mathbf{r}_2$  son los vectores entre el electrón y el primero y segundo protón, respectivamente. La función de prueba del electrón se toma como las *dos* opciones de signo en

$$\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = C_{\pm}[\phi_1(\mathbf{r}_1) \pm \phi_2(\mathbf{r}_2)], \quad (8.66)$$

$$\phi_i(\mathbf{r}_i) = \frac{\alpha^{3/2}}{\sqrt{\pi}} e^{-\alpha r_i} \quad \langle \phi_i | \phi_i \rangle = 1 \quad i = 1, 2, \quad (8.67)$$

donde las  $\phi_i(\mathbf{r}_i)$  están normalizadas a la unidad, y donde dispondremos tanto de  $\alpha$  como de  $R$  como parámetros variacionales.



De la normalización global, tenemos (figura 6.5)

$$1 = \int d^3\mathbf{r} |\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 = C_{\pm}^2 \langle \phi_1 \pm \phi_2 | \phi_1 \pm \phi_2 \rangle \quad (8.68)$$

$$= C_{\pm}^2 [1 + 1 \pm 2 \langle \phi_1 | \phi_2 \rangle] , \quad C_{\pm}^2 = [2 \pm 2S(R)]^{-1} \quad (8.69)$$

donde definimos la integral

$$S(R) \equiv \int d^3r \phi_1(\mathbf{r} + \tfrac{1}{2}\mathbf{R}) \phi_2(\mathbf{r} - \tfrac{1}{2}\mathbf{R}). \quad (8.70)$$

En consecuencia, la energía variacional es

$$\mathcal{E}(\alpha, R) = \langle \phi | H | \phi \rangle \quad (8.71)$$

$$= \frac{1}{1 \pm S(R)} \int d^3\mathbf{r} (\phi_1 H \phi_1 \pm \phi_2 H \phi_1) \quad (8.72)$$

$$= \left( \frac{1}{1 \pm S(R)} \right) \frac{\hbar^2}{2\mu} \left[ -\frac{\alpha^2}{2} \right. \quad (8.73)$$

$$\left. + \frac{\alpha(\alpha - 1) - C(R) \pm (\alpha - 2)I(R)}{1 \pm S(R)} + \frac{1}{R} \right] \quad (8.74)$$

donde las integrales  $C(R)$ ,  $I(R)$  y también  $S(R)$ , ya fueron definidas en (6.99), y donde reemplazamos  $a_0^{-1}$  que aparece *dentro* de la integral por  $\alpha$ . Estas se denominan *integrales de doble centro*. Para calcular  $C(R)$  usamos (6.76) y (7.30), obteniendo

$$C(R) = \frac{a_0 \alpha^3}{\pi} \int d^3\mathbf{r} \frac{e^{-2\alpha r_1}}{r_2} \quad (8.75)$$

$$= \frac{a_0 \alpha^3}{\pi} 4\pi \left[ \int_0^R dr_1 r_1^2 \frac{e^{-2\alpha r_1}}{R} + \int_R^\infty dr_1 r_1^2 \frac{e^{-2\alpha r_1}}{r_1} \right] \quad (8.76)$$

$$= \frac{a_0}{R} [1 - (1 + \alpha R)e^{-2\alpha R}] . \quad (8.77)$$

Para determinar  $S(R)$  e  $I(R)$ , conviene usar *coordenadas elípticas*

$$\xi = \frac{r_1 + r_2}{R} \quad \eta = \frac{r_1 - r_2}{R} \quad (8.78)$$

$$1 \leq \xi < \infty, \quad -1 \leq \eta \leq 1, \quad 0 \leq \phi \leq 2\pi. \quad (8.79)$$

Notando de la figura 6.5 que

$$r_1 = \sqrt{x^2 + y^2 + (z + \frac{1}{2}R)^2} \quad (8.80)$$

$$r_2 = \sqrt{x^2 + y^2 + (z - \frac{1}{2}R)^2} \quad (8.81)$$

$$\phi = \arctan(y/x) \quad (8.82)$$

podemos llegar a

$$d^3\mathbf{r} = dx dy dz = \frac{1}{8} R^3 (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\phi \quad (8.83)$$

y por lo tanto

$$\begin{aligned} S(R) &= \frac{\alpha^3}{\pi} \int d^3\mathbf{r} \exp \left( -\alpha \left[ (\mathbf{r} - \frac{1}{2}\mathbf{R}) + (\mathbf{r} + \frac{1}{2}\mathbf{R}) \right] \right) \\ &= \frac{\alpha^3}{\pi} \frac{R^3}{8} \int_1^\infty d\xi \int_{-1}^1 d\eta \int_0^{2\pi} d\phi (\xi^2 - \eta^2) e^{-\alpha R \xi} \\ &= [1 + \alpha R + \frac{1}{3}(\alpha R)^2] e^{-\alpha R} \end{aligned} \quad (8.84)$$

$$\begin{aligned} I(R) &= \frac{a_0 \alpha^3}{\pi} \int d^3\mathbf{r} \frac{e^{-\alpha(r_1+r_2)}}{r_2} \\ &= \frac{a_0 \alpha^3}{\pi} \frac{R^2}{4} \int_1^\infty d\xi \int_{-1}^1 d\eta \int_0^{2\pi} d\phi (\xi^2 - \eta^2) \frac{e^{-\alpha R \xi}}{\xi - \eta} \\ &= a_0 \alpha (1 + \alpha R) e^{-\alpha R}. \end{aligned} \quad (8.85)$$

**Ejercicio 8.7.** Justifique en detalle a) las ecuaciones (8.45) y b) las ecuaciones (8.46) y (8.47). ■

Los resultados (8.42), (8.46) y (8.47) justifican la ecuación (6.99). Si  $\beta \equiv \alpha R$ , también nos permiten escribir (8.41) como

$$\mathcal{E}(\alpha, \beta) = \alpha^2 F(\beta) + \alpha G(\beta) \quad (8.86)$$

que debemos minimizar en  $\alpha$  y en  $\beta$ . Así,

$$\left[ \frac{\partial}{\partial \alpha} \mathcal{E}(\alpha, \beta) \right]_{\alpha=\alpha_0} = 0 \Rightarrow \alpha_0 = -\frac{G(\beta)}{2F(\beta)} \quad (8.87)$$

$$\mathcal{E}(\alpha_0, \beta) = -\frac{[G(\beta)]^2}{4F(\beta)}. \quad (8.88)$$

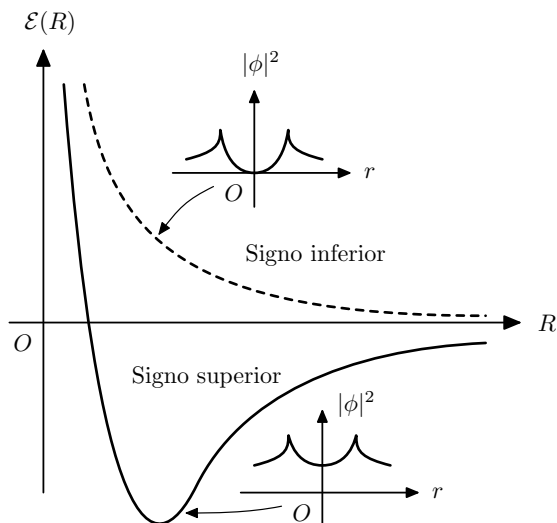


Figura 8.1

La minimización en  $\beta$  puede hacerse gráficamente. Para el signo superior de (8.41) obtenemos el valor  $\beta_0 \simeq 2.5$ , con lo que  $\alpha_0 \simeq 1.25/a_0$  de (8.49) y, por tanto,

$$R_0 \equiv \frac{\beta_0}{\alpha_0} \simeq 2a_0 \quad \mathcal{E}(\alpha_0, \beta_0) \simeq -1.2 \frac{e^2}{2a_0}. \quad (8.89)$$

La figura 8.1 ilustra la energía variacional  $\mathcal{E}(R)$  como función de la separación  $R$  entre los protones, para *ambos* signos de (8.38) y por lo tanto de (8.41): el superior (curva llena) y el inferior (curva a trazos). Se indican también las densidades de probabilidad correspondientes. El resultado correspondiente al *signo superior* demuestra que la *molécula* (en realidad, ion)  $H_2^+$  existe, como estado ligado. La *energía de disociación* se define en forma análoga a (8.36) por

$$D \equiv -\mathcal{E} - \frac{e^2}{2a_0}. \quad (8.90)$$

Su valor variacional, comparado con el valor experimental  $D_{\text{exp}} =$

$0.206(e^2/2a_0)$  en  $R_0 = 2.03a_0$ , es entonces

$$D_{\text{var}} = 0.20 \frac{e^2}{2a_0} \quad [2.9 \% \text{ de error}],$$

$$R_0 \simeq 2a_0 \quad [1.5 \% \text{ de error}].$$

Con una función de prueba con sólo un parámetro variacional más, el error en  $D_{\text{var}}$  se puede reducir a 0.17 % (Hameka, pág. 195).

**Ejercicio 8.8.** Calcule el límite  $R \rightarrow \infty$  de (8.41) y, usando el valor  $\alpha = 1.25/a_0$ , compare con el resultado (6.100) de la teoría perturbativa degenerada. ■

## 8.2. La aproximación semiclásica WKB

En el límite opuesto al estado fundamental, es decir, para estados altamente excitados, resulta adecuada la aproximación de Wentzel, Kramers y Brillouin (1926), abreviada WKB, y también llamada aproximación *semiclásica*. La ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo para una partícula de masa  $m$  es

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = H \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (8.91)$$

$$H \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}). \quad (8.92)$$

Definiendo la función  $S(\mathbf{r}, t)$ , en general compleja, por

$$\Psi(\mathbf{r}, t) \equiv e^{iS(\mathbf{r}, t)/\hbar} \quad (8.93)$$

es fácil ver que cumplirá la ecuación diferencial

$$-\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{1}{2m} (\nabla S) \cdot (\nabla S) + V(\mathbf{r}) - \frac{i\hbar}{2m} \nabla^2 S. \quad (8.94)$$

Llamando  $S_0(\mathbf{r}, t) \equiv \lim_{\hbar \rightarrow 0} S(\mathbf{r}, t)$ , el límite  $\hbar \rightarrow 0$  de (8.55) será

$$-\frac{\partial S_0}{\partial t} = \frac{(\nabla S_0)^2}{2m} + V(\mathbf{r}). \quad (8.95)$$

Esta es la *ecuación de Hamilton-Jacobi* (dependiente del tiempo) que generaliza la ecuación (1.40). En mecánica clásica la función  $S_0(\mathbf{r}, t)$  de Hamilton-Jacobi también puede obtenerse a partir del *Lagrangiano*  $L(\mathbf{r}, \dot{\mathbf{r}}, t) = p^2/2m - V(\mathbf{r})$  mediante

$$S_0(\mathbf{r}, t) = \int_{t_0}^t dt' L(\mathbf{r}, \dot{\mathbf{r}}, t') \quad (8.96)$$

donde  $t_0$  es un instante inicial arbitrario. Una vez que se conozca  $S_0(\mathbf{r}, t)$  la ecuación del movimiento será

$$\mathbf{p} = \nabla S_0(\mathbf{r}, t). \quad (8.97)$$

Nos limitaremos aquí a *estados estacionarios*, es decir, a casos donde

$$\Psi(\mathbf{r}, t) \equiv \psi(\mathbf{r})e^{-iEt/\hbar} = e^{i\sigma(\mathbf{r})/\hbar}e^{-iEt/\hbar} \quad (8.98)$$

de modo que, por (8.54),

$$S(\mathbf{r}, t) = \sigma(\mathbf{r}) - Et. \quad (8.99)$$

Sustituyendo esto en (8.55), queda la ecuación (no lineal) fundamental

$$E = \frac{[\nabla\sigma(\mathbf{r})]^2}{2m} + V(\mathbf{r}) - \frac{i\hbar}{2m}\nabla^2\sigma(\mathbf{r}) \quad (8.100)$$

que es no lineal y que analizaremos a continuación.

**Ejercicio 8.9.** Verifique las ecuaciones (8.55) y (8.61). ■

Tomando el límite  $\hbar \rightarrow 0$  en (8.61), obtenemos una ecuación *lineal*; si  $\sigma_0(\mathbf{r}) \equiv \lim_{\hbar \rightarrow 0} \sigma(\mathbf{r})$

$$\frac{1}{2m} [\nabla\sigma_0(\mathbf{r})]^2 = E - V(\mathbf{r}). \quad (8.101)$$

De hecho esta es la ecuación de Hamilton-Jacobi independiente del tiempo (1.40), con  $A(\mathbf{r}) = 1$ . Nótese que (8.62) será válida si

$$[\nabla\sigma_0(\mathbf{r})]^2 \gg \hbar|\nabla^2\sigma_0(\mathbf{r})| \quad (8.102)$$

como se ve analizando (8.61) o bien, si

$$p^2(\mathbf{r}) \equiv 2m[E - V(\mathbf{r})] = [\nabla\sigma_0(\mathbf{r})]^2. \quad (8.103)$$

La condición de validez de la *aproximación clásica* (8.62) es, en una dimensión,

$$p^2(x) \gg \hbar \left| \frac{dp(x)}{dx} \right| = \frac{\hbar m}{p(x)} \left| \frac{dV(x)}{dx} \right| \quad (8.104)$$

o sea,

$$p(x)^3 \gg m\hbar \left| \frac{dV(x)}{dx} \right|. \quad (8.105)$$

Esto representa una partícula *veloz* moviéndose en un campo de *variación pequeña*. La *primera corrección* (en  $\hbar$ ) al caso puramente clásico (8.62) se llama la aproximación *semiclásica* (o de WKB). Para esto, admitimos que existe el desarrollo

$$\sigma(\mathbf{r}) = \sigma_0(\mathbf{r}) + \frac{\hbar}{i} \sigma_1(\mathbf{r}) + \left( \frac{\hbar}{i} \right)^2 \sigma_2(\mathbf{r}) + \dots \quad (8.106)$$

Sustituyendo en la ecuación exacta (8.61), se tiene

$$\begin{aligned} & \left[ \nabla\sigma_0 + \frac{\hbar}{i} \nabla\sigma_1 + \left( \frac{\hbar}{i} \right)^2 \nabla\sigma_2 + \dots \right]^2 \\ & + \frac{\hbar}{i} \left[ \nabla^2\sigma_0 + \frac{\hbar}{i} \nabla^2\sigma_1 + \left( \frac{\hbar}{i} \right)^2 \nabla^2\sigma_2 + \dots \right] \\ & + 2m[V(\mathbf{r}) - E] = 0. \end{aligned} \quad (8.107)$$

Igualando los coeficientes de  $(\hbar/i)^n$   $n = 0, 1, \dots$  obtenemos las ecuaciones diferenciales de *primer grado*

$$n = 0 : \quad (\nabla\sigma_0)^2 = 2m[E - V(\mathbf{r})] \equiv p^2(\mathbf{r}) \quad (8.108)$$

$$n = 1 : \quad (\nabla\sigma_1) \cdot (\nabla\sigma_0) + \frac{1}{2} \nabla^2\sigma_0 = 0 \quad (8.109)$$

$$n = 2 : \quad (\nabla\sigma_1) \cdot (\nabla\sigma_1) + 2(\nabla\sigma_0) \cdot (\nabla\sigma_2) + \nabla^2\sigma_1 = 0. \quad (8.110)$$

$$\vdots \quad \quad \quad \vdots \quad (8.111)$$

En principio, éstas pueden utilizarse para encontrar todas las funciones  $\sigma_n(\mathbf{r})$   $n = 0, 1, 2, \dots$  en el miembro derecho de (7.67), empezando por  $\sigma_0(\mathbf{r})$  que se conoce hasta una constante, una vez que se especifique el potencial  $V(\mathbf{r})$ . Limitémonos a *una dimensión*. Las ecuaciones (8.61) son entonces

$$n = 0 : \quad \frac{d\sigma_0(x)}{dx} = \pm p(x) = \pm \sqrt{2m[E - V(x)]} \quad (8.112)$$

$$n = 1 : \quad \frac{d\sigma_1(x)}{dx} = -\frac{1}{2} \frac{d^2\sigma_0(x)}{dx^2} \bigg/ \frac{d\sigma_0}{dx} \quad (8.113)$$

$$n = 2 : \quad \frac{d\sigma_2(x)}{dx} = -\frac{1}{2} \left[ \frac{d^2\sigma_1(x)}{dx^2} + \left( \frac{d\sigma_1(x)}{dx} \right)^2 \right] \bigg/ \frac{d\sigma_0}{dx} \quad (8.114)$$

$$\vdots \quad \quad \quad \vdots \quad (8.115)$$

Las primeras dos ecuaciones darán

$$\sigma_0(x) = \pm \int dx p(x) \quad (8.116)$$

$$\int d\sigma_1 = -\frac{1}{2} \int \frac{dp(x)}{p(x)} \quad (8.117)$$

$$\sigma_1(x) = -\ln \sqrt{|p(x)|} + \ln C \quad (8.118)$$

donde  $C$  es una constante de integración. La función de onda (7.59) en aproximación WKB será

$$\psi(x) \equiv e^{i\sigma(x)/\hbar} \simeq \exp \left( \frac{i}{\hbar} \left[ \sigma_0(x) + \frac{\hbar}{i} \sigma_1(x) \right] \right) \quad (8.119)$$

$$\simeq \exp \left( \pm \frac{i}{\hbar} \int dx' p(x) \right) \frac{C}{\sqrt{|p(x)|}} \quad (8.120)$$

de modo que la función de onda semiclásica puede escribirse

como

$$\psi(x) \simeq \frac{C}{\sqrt{|p(x)|}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_{x_0}^x dx' p(x')\right) \quad (8.121)$$

$$+ \frac{C_1}{\sqrt{|p(x)|}} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{x_0}^x dx' p(x')\right) \quad (8.122)$$

$$p(x) \equiv \sqrt{2m[E - V(x)]} \quad (8.123)$$

donde  $x_0$  es un punto inicial arbitrario, y  $C$  y  $C_1$  son constantes. Hacemos notar que  $p(x)$  es *real* si  $E > V(x)$  y *puramente imaginaria* si  $E < V(x)$ . El primer caso se refiere a la región en  $x$  llamada clásicamente *permitida*; el segundo, clásicamente *inaccesible*. Llamando  $p(x) \equiv \hbar k(x)$ , en el primer caso  $k(x) = k^*(x)$  y en el segundo  $k(x) = iK(x)$ , con  $K$  real, escribimos la función de onda WKB en la región clásicamente permitida ( $E > V(x)$ ) como

$$\psi(x) = \frac{A}{\sqrt{|p(x)|}} \sin\left[\int_{x_0}^x dx' k(x') + \alpha\right] \quad (8.124)$$

$$p(x) = \hbar k(x) = \sqrt{2m[E - V(x)]} \quad (8.125)$$

y en la región clásicamente inaccesible,  $E < V(x)$ ,

$$\psi(x) = \frac{C}{\sqrt{|p(x)|}} \exp\left(-\int_{x_0}^x dx' K(x')\right) \quad (8.126)$$

$$+ \frac{C_1}{\sqrt{|p(x)|}} \exp\left(\int_{x_0}^x dx' K(x')\right) \quad (8.127)$$

$$p(x) = i\hbar K(x) = i\sqrt{2m[V(x) - E]}. \quad (8.128)$$

En ambos casos la función en los integrandos es *real*, y  $A$  y  $\alpha$  son constantes. Nótese que las expresiones (8.74) y (8.75) *divergen* cuando  $E = V(x_0)$ , es decir cuando  $p(x_0) = 0$ : estos puntos  $x_0$  se llaman *puntos de retorno*, a la usanza clásica. Sin embargo,



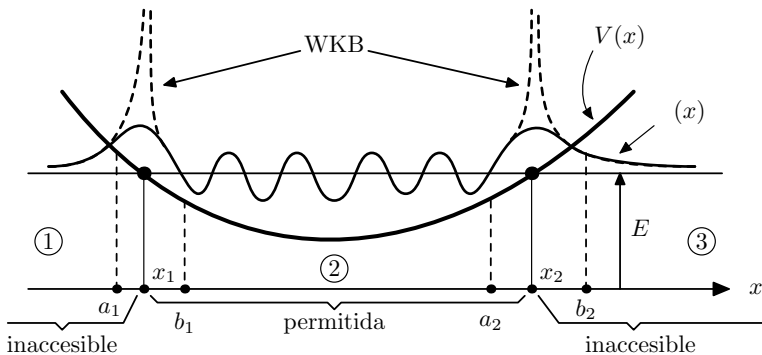


Figura 8.2

en una vecindad de esos puntos podemos desarrollar

$$p^2(x) = 2m[E - V(x)] \quad (8.129)$$

$$\simeq 2m[E - V(x)] - 2m \left[ \frac{dV(x)}{dx} \right]_{x=x_0} (x - x_0) + \dots \quad (8.130)$$

$$\simeq -2mV(x_0)(x - x_0) + \dots \quad (8.131)$$

La ecuación de Schrödinger *sin aproximación*,

$$\hbar^2 \psi''(x) + p^2(x) \psi(x) = 0 \quad (8.132)$$

se reducirá a la ecuación de Airy (E.1), que puede resolverse en forma exacta. El *empalme* de estas soluciones (exactas) con las soluciones (aproximadas) WKB, (8.74) y (8.75), nos lleva al resultado fundamental del método: la regla de cuantización de Bohr-Wilson-Sommerfeld, que deducimos a continuación.

### 8.2.1. Empalme de soluciones

Dividamos el sistema en las tres regiones indicadas en la figura 8.2. La primera y la tercera región son *inaccesibles* y la segunda región es la *permitida*. Marcamos dos vecindades  $(a_1, b_1)$  y  $(b_2, a_2)$  en torno, respectivamente, a los dos puntos de retorno  $x_1$  y  $x_2$ . También se dibuja una función de onda típica, que

- i) *oscila* en la región *permitida* y
- ii) *decae* exponencialmente en la región *inaccesible*.

Las porciones divergentes inherentes a las soluciones WKB, (8.74) y (8.75) (punteadas), se reemplazarán por las porciones regulares (en curvas continuas). En la región 1 donde  $x < a_1$  y en la región 3 donde  $x > a_2$ , con  $C = 0$  en el primer caso y  $C_1 = 0$  en el segundo, se tiene por (8.75)

$$\psi_1(x) = \frac{C_1}{\sqrt{|p|}} \exp \left( - \int_x^{x_1} dx' K(x') \right) \quad (8.133)$$

$$\psi_3(x) = \frac{C}{\sqrt{|p|}} \exp \left( - \int_{x_2}^x dx' K(x') \right). \quad (8.134)$$

En la región 2 donde  $b_1 \leq x \leq b_2$  tenemos por (8.74),

$$\psi_2(x) = \frac{A}{\sqrt{|p|}} \sin \left[ \int_{x_1}^x dx' k(x') + \alpha \right]. \quad (8.135)$$

Ahora, en el intervalo  $(a_1, b_1)$  la solución regular de (8.77), usando (8.76) queda como

$$\xi \equiv \left[ -\frac{2mV'(x_1)}{\hbar^2} \right]^{1/3} (x_1 - x) \quad (8.136)$$

$$\psi(x - x_1) = \text{Ai}(\xi) \quad (8.137)$$

donde hemos usado (E.5). Combinando la condición de aplicabilidad de la aproximación WKB (8.66) con (8.76), tenemos

$$[m\hbar|V'(x)|]^{2/3} \ll |p(x)|^2 = |2mV'(x_0)(x - x_0)| \quad (8.138)$$

$$|x - x_0| \gg \frac{1}{2} \left( \frac{\hbar}{m|V'(x)|} \right)^{1/3} \gg \frac{1}{2} \frac{\hbar}{p} = \frac{\lambda}{2} \quad (8.139)$$

donde en el penúltimo paso se volvió a aplicar (8.66). Vemos pues que como condición de la linealidad supuesta en (8.76), así como de la aplicabilidad de la aproximación WKB, la longitud de

onda debe ser *mucho menor* que la zona de linealidad de  $V(x)$ ; o bien, que *el número de nodos debe ser muy grande*. Esto es consistente con la aplicabilidad del principio de correspondencia para estados ligados. También como consecuencia de (8.82), aplicada al punto  $x_1$  de retorno de la figura 8.2, tenemos por la definición de  $\xi$  en (8.81), que debe cumplirse

$$|\xi| \gg 1. \quad (8.140)$$

Esto nos permite usar las formas asintóticas (E.8) de la función de Airy (8.81) para encontrar que en  $x < x_1$ :

$$\begin{aligned} \frac{2}{3} \xi^{3/2} &= \frac{2}{3} \sqrt{\frac{-2mV'(x_1)}{\hbar^2}} (x_1 - x)^{3/2} \\ &= \int_x^{x_1} dx' \sqrt{\frac{-2mV'(x_1)}{\hbar^2}} (x_1 - x') \equiv \int_x^{x_1} dx' K(x') \end{aligned}$$

mientras que en  $x > x_1$

$$\begin{aligned} \frac{2}{3} |\xi|^{3/2} + \frac{\pi}{4} &= \frac{2}{3} \sqrt{\frac{-2mV'(x_1)}{\hbar^2}} (x - x_1)^{3/2} + \frac{\pi}{4} \\ &= \int_{x_1}^x dx' \sqrt{\frac{-2mV'(x_1)}{\hbar^2}} (x' - x_1)^{1/2} + \frac{\pi}{4} \\ &\equiv \int_{x_1}^x dx' k(x') + \frac{\pi}{4}. \end{aligned}$$

De este modo, si  $B$  es otra constante,

$$\psi(x) = \begin{cases} \frac{B}{2\sqrt{|p|}} \exp\left(-\int_x^{x_1} dx' K(x')\right) & x = a_1^+ \\ \frac{B}{\sqrt{|p|}} \sin\left[\int_{x_1}^x dx' k(x') + \frac{\pi}{4}\right] & x = b_1^- \end{cases} \quad (8.141)$$

Relacionando finalmente estos resultados con (8.76) y (8.80) respectivamente, deducimos que

$$B = A = 2C_1 \quad \alpha = \frac{1}{4}\pi. \quad (8.142)$$

Un análisis semejante en torno al punto  $x_2$  lleva a la identificación de las constantes  $C$  de (8.79) y  $A$  de (8.80) como

$$2C = (-1)^{n+1}A \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (8.143)$$

donde el entero no-negativo  $n$  está definido por

$$\int_{x_2}^{x_1} dx' k(x') \equiv (n + \frac{1}{2})\pi. \quad (8.144)$$

**Ejercicio 8.10.** Corrobore en detalle las relaciones (8.86) y (8.87) siguiendo el procedimiento del punto de retorno  $x_1$  para establecer las ecuaciones (8.85). ■

Recordando que  $p(x) \equiv \hbar k(x)$  y llamando la integral  $\oint dx p(x) \equiv 2 \int_{x_2}^{x_1} dx p(x)$ , la ecuación (8.87) se vuelve la *regla de cuantización* de Bohr-Wilson-Sommerfeld ,

$$\oint dx p(x) = (n + \frac{1}{2}) h, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (8.145)$$

El entero  $n$  es simplemente el número de nodos de la función  $\psi(x)$  en el intervalo  $(x_1, x_2)$  ya que, por (8.84), la función seno oscila con fase que va desde  $\pi/4$  en  $x_1$  hasta  $(n + 3/4)\pi$  en  $x_2$  por (8.87). La regla de cuantización (8.88) generaliza, por el sumando  $\frac{1}{2}$ , a la regla de Bohr  $nh = \oint dl p$ , donde  $l$  es el recorrido orbital. Si la órbita es circular y  $p$  es constante, la integral es  $2p\pi r$ ; esto lleva a la cuantización del momento angular orbital  $L \equiv pr = n\hbar$ . Este mismo resultado fue obtenido por de Broglie suponiendo tan sólo que el número de longitudes de onda que caben en una órbita circular es entero, a saber  $2\pi r = n\lambda = nh/p$ , de donde  $pr = L = n\hbar$ .

### 8.2.2. El potencial lineal

Como primera aplicación del método WKB para encontrar el espectro discreto, tomaremos el *potencial lineal simétrico*

$$V(x) = a|x| \quad a > 0 \quad (8.146)$$

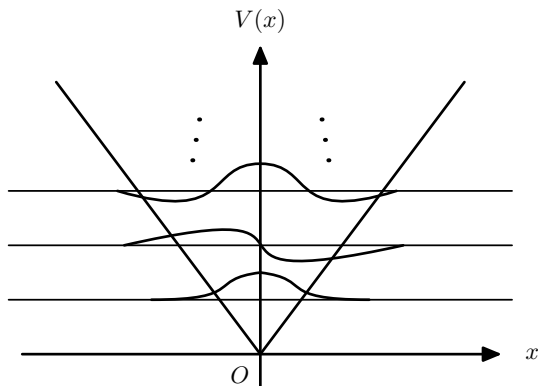


Figura 8.3

que se muestra en la figura 8.3, que evidentemente tiene un número infinito numerable de niveles. Los puntos de retorno  $x_+$  y  $x_-$  quedan definidos por  $E - V(x_{\pm}) = 0$  como  $x_{\pm} = \pm E/a$ . Así, la ecuación (8.88) se vuelve

$$\pi \hbar \left(n + \frac{1}{2}\right) = \int_{x_-}^{x_+} dx \sqrt{2m[E - V(x)]} \quad (8.147)$$

$$= \sqrt{2mE} \int_{-E/a}^{E/a} dx \sqrt{1 - \frac{a}{E}|x|} \quad (8.148)$$

$$= \sqrt{2mE} \frac{4E}{3a} \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (8.149)$$

Por consiguiente, la energía en aproximación WKB está dada por los valores discretos

$$E_n^{WKB} = \left( \frac{\hbar a}{\sqrt{2m}} \right)^{2/3} \left[ \frac{3\pi}{8} (2n + 1) \right]^{2/3} \quad (8.150)$$

$$\equiv \alpha^{-2/3} f_n^{2/3} \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad (8.151)$$

$$\alpha \equiv \frac{\sqrt{2m}}{\hbar a} \quad f_n \equiv \frac{3\pi}{8} (2n + 1). \quad (8.152)$$

Por otra parte, la energía *exacta* del problema, que se reduce a la ecuación de Airy (E.1), está dada por las raíces de la función de

Airy regular ( $E.6$ ) (estados de paridad *impar*:  $n = 1, 3, 5, \dots$ ) y por las raíces de la primera derivada de esa función (estados de paridad *par*:  $n = 0, 2, 4, \dots$ ), véase la figura 8.3. Específicamente,

$$\text{Ai}(-\alpha^{2/3}E_n) = 0 \quad n = 1, 3, \dots \quad (8.153)$$

$$\text{Ai}'(-\alpha^{2/3}E_n) = 0 \quad n = 0, 2, \dots \quad (8.154)$$

Para  $n \gg 1$ , existen expresiones asintóticas para las raíces de (8.92) ([1], página 450), que son

$$\alpha^{2/3}E_n = \begin{cases} f_n^{2/3} \left[ 1 - \frac{7}{48}f_n^{-2} + \mathcal{O}(f_n^{-4}) \right] & n \text{ par} \\ f_n^{2/3} \left[ 1 + \frac{5}{48}f_n^{-2} + \mathcal{O}(f_n^{-4}) \right] & n \text{ impar.} \end{cases} \quad (8.155)$$

Por lo tanto, el *error relativo* es

$$\frac{E_n - E_n^{WKB}}{E_n} = \mathcal{O}\left(\frac{1}{n^2}\right) \quad (8.156)$$

y tiende a cero rápidamente para  $n$  grande.

**Ejercicio 8.11.** Use (8.88) para averiguar cuántos niveles ligados tendrá el pozo lineal *finito*  $V(x) = V_0(|x|/a - 1)\theta(a - |x|)$ , si  $mV_0a^2/\hbar^2 = 40$ . ■

### 8.2.3. El oscilador armónico

Un caso atípico del método WKB es el pozo del oscilador armónico unidimensional,

$$V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2x^2 \quad (8.157a)$$

$$E = V(\pm a) = \frac{1}{2}m\omega^2a^2 \Rightarrow a = \sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}}. \quad (8.157b)$$

La ecuación (8.88) es ahora

$$2\pi\hbar\left(n + \frac{1}{2}\right) = 2m\omega \int_{-a}^a dx \sqrt{a^2 - x^2} = 2m\omega \frac{\pi a^2}{2} = \frac{2E\pi}{\omega}$$

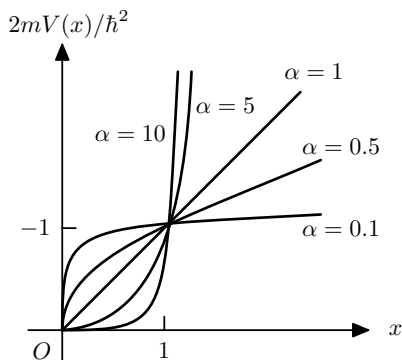


Figura 8.4

de lo cual resulta

$$E_n^{WKB} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega = E_n \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (8.158)$$

Es decir, las energías WKB coinciden con las energías exactas  $E_n$  para *toda*  $n$ , por lo que el caso del oscilador armónico no es típico.

#### 8.2.4. Pozos de potencial de la forma $|x|^\alpha$

Consideremos ahora la familia de potenciales simétricos

$$V(x) = \frac{\hbar^2}{2m} |x|^\alpha \quad \alpha > 0 \quad (8.159)$$

que aparece en la figura 8.4, graficado para  $x > 0$  y para varios valores de  $\alpha$ . Mencionemos que el caso  $\alpha = 2$  es el oscilador armónico, y  $\alpha \rightarrow \infty$  representa el pozo rectangular con paredes impenetrables. Los puntos de retorno son

$$x_{\pm} = \pm \left( \frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{1/\alpha} \equiv \pm \epsilon^{1/\alpha} \quad (8.160)$$

y (8.88) se vuelve

$$\pi \left( n + \frac{1}{2} \right) = 2 \int_0^{\epsilon^{1/\alpha}} dx \sqrt{\epsilon - x^\alpha} \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (8.161)$$

Con el cambio de variable  $t \equiv x^\alpha/\epsilon$  tenemos

$$\pi\left(n + \frac{1}{2}\right) = \frac{2\epsilon^{1/\alpha+1/2}}{\alpha} \int_0^1 dt t^{1/\alpha-1} \sqrt{1-t} \quad (8.162)$$

$$= \epsilon^{1/\alpha+1/2} \frac{\sqrt{\pi} \Gamma(1/\alpha)}{\Gamma(1/\alpha + 3/2)} \quad (8.163)$$

donde en el último paso usamos la definición integral de la función beta (A.10). Entonces

$$\epsilon_n^{WKB} = \left[ \sqrt{\pi} \left(n + \frac{1}{2}\right) \alpha \frac{\Gamma(1/\alpha + 3/2)}{\Gamma(1/\alpha)} \right]^{2\alpha/(\alpha+2)} \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (8.164)$$

**Ejercicio 8.12.** Recupere de (8.101) a) los primeros niveles para  $\alpha = 1$  (comparando con los primeros ceros dados en el apéndice E). b) El espectro obtenido antes para  $\alpha = 2$ . c) Empleando el principio de incertidumbre calcule la cota inferior a la energía  $E_{CI}$  de una partícula de masa  $m$  en el potencial  $V(x) = \hbar^2 x/2m$  ( $x > 0$ )  $V(x) = \infty$  ( $x < 0$ ). d) Para este mismo caso demuestre que  $E^{WKB}/E_{CI} \simeq 1.228$ . ■

El caso especial  $\alpha \rightarrow \infty$  correspondiente al pozo rectangular se obtiene de (8.101) como

$$\epsilon_n^{WKB} = \frac{1}{4} \pi^2 \left(n + \frac{1}{2}\right)^2, \quad \epsilon_n = \frac{1}{4} \pi^2 (n+1)^2 \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (8.165)$$

pues de (A.1),  $\Gamma(1/\alpha) \rightarrow \alpha$  en ese límite. La energía exacta  $\epsilon_n$  se obtuvo en (2.22). Vemos que ambos resultados coinciden sólo para  $n \gg 1$ . Finalmente, notamos que si  $\alpha \rightarrow 0$  en el potencial (8.97), la ecuación (8.101) se vuelve

$$\epsilon_n^{WKB} = [\sqrt{\pi} \left(n + \frac{1}{2}\right) \alpha]^\alpha \rightarrow 1$$

para  $n$  fija. Pero si simultáneamente  $n \rightarrow \infty$ , entonces  $\epsilon_n^{WKB}$  puede tomar cualquier valor entre 1 e  $\infty$ , lo cual no es inconsistente con el espectro de una partícula *libre*, es decir  $2mV(x)/\hbar^2 = 1$  para toda  $x$ .



8.2.5. *Potenciales centrales*

Para el caso tridimensional con potenciales centrales,  $V(\mathbf{r}) = V(r)$ , tenemos en efecto la ecuación

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V_{\text{ef}}(r)] \right\} u(r) = 0 \quad u(0) = 0 \quad (8.166)$$

donde el potencial efectivo  $V_{\text{ef}}(r)$  está dado por

$$V_{\text{ef}}(r) = \begin{cases} \infty & r < 0 \\ V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} & 0 < r < \infty. \end{cases} \quad (8.167)$$

Para obtener este tipo de problema, Langer (1937) propuso la transformación

$$r \equiv e^x \quad -\infty < x < \infty, \quad (8.168)$$

$$u(r) \equiv e^{x/2} \phi(x) \quad (8.169)$$

que convierte (8.103) en la ecuación diferencial en  $\phi(x)$

$$\phi''(x) + \left\{ \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(e^x)] e^{2x} - \left(l + \frac{1}{2}\right)^2 \right\} \phi(x) = 0 \quad (8.170)$$

que es del mismo *tipo* que (8.77). En consecuencia, Langer postuló la validez de la regla (8.88) en la forma

$$\int_{x_1}^{x_2} dx \{ \cdot \}^{1/2} = \pi \left( n_r + \frac{1}{2} \right) \quad n_r = 0, 1, 2, \dots \quad (8.171)$$

donde  $\{ \cdot \}$  es la expresión entre llaves que aparece en (8.106), y  $x_1$  y  $x_2$  son las raíces de  $\{ \cdot \}^{1/2} = 0$ . En términos de la variable  $r$  original la (8.107) se vuelve

$$\begin{aligned} \int_{r_1}^{r_2} dr \left\{ \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(r)] - \frac{(l + \frac{1}{2})^2}{r^2} \right\}^{1/2} \\ = \left( n_r + \frac{1}{2} \right) \pi \quad n_r = 0, 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (8.172)$$

donde  $r_1$  y  $r_2$  son ahora las raíces de la  $\{\cdot\}$  en (8.108) en  $r$ . Notamos que la expresión  $\{\cdot\}$  es idéntica a la que aparecería en la ecuación de Schrödinger, *salvo que* en lugar de  $l(l+1)$  tenemos  $(l+1/2)^2$ . Estos dos términos difieren entre sí cada vez menos conforme  $l \rightarrow \infty$ . Aplicaremos ahora la regla de Langer (8.108) al problema de Coulomb y al oscilador tridimensional *sin especificar*, por el momento, la constante  $C$  que multiplica a  $r^{-2}$ . Para el caso de *Coulomb* con energías negativas

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r} \quad (8.173)$$

$$\int_{r_1}^{r_2} dr \frac{\sqrt{ar^2 + 2br + c}}{r} = (n_r + \frac{1}{2}) \pi, \quad (8.174)$$

$$a \equiv -\frac{2m}{\hbar^2}|E| \quad b \equiv \frac{mZe^2}{\hbar^2} \quad c \equiv \text{constante}, \quad (8.175)$$

$$r_1 r_2 \} = -\frac{1}{a} \left( b \mp \sqrt{b^2 - ac} \right) \quad (8.176)$$

La integral a resolver puede escribirse como

$$\int_{r_1}^{r_2} \frac{dr}{r} \sqrt{(r-r_1)(r_2-r_1)} = \alpha^2 \int_{-1}^1 dx \frac{\sqrt{(1+x)(1-x)}}{\alpha x + \beta} \quad (8.177)$$

$$r \equiv \alpha x + \beta \quad \alpha \equiv \frac{1}{2}(r_2 - r_1) \quad \beta \equiv \frac{1}{2}(r_2 + r_1). \quad (8.178)$$

Introduciendo la variable  $y \equiv \sqrt{(1-x)/(1+x)}$  la integral se vuelve

$$\frac{(r_2 - r_1)^2}{r_1} \int_{-\infty}^{\infty} dy \frac{y^2}{(y^2 + 1)^2 (y^2 + r_2/r_1)^2} = \frac{\pi}{2} r_1 \left( \sqrt{\frac{r_2}{r_1}} - 1 \right)^2. \quad (8.179)$$

En el plano complejo superior, el integrando tiene un polo simple en  $y = i$ , y uno doble en  $y = i\sqrt{r_2/r_1}$ ; el último paso viene de aplicar el método de residuos a un contorno que rodea esos dos

polos. Finalmente, (8.109) y (8.111) permiten concluir que

$$E^{WKB} = -\frac{mZ^2e^4}{2\hbar^2\left(n_r + \frac{1}{2} + \sqrt{-c}\right)^2} \quad n_r = 0, 1, 2, \dots \quad (8.180)$$

Esto se reduce a la fórmula de Bohr (5.48) y (5.49) *si y sólo si escogemos*

$$c = -\left(l + \frac{1}{2}\right)^2 \quad (8.181)$$

en perfecto acuerdo con el postulado de Langer. El *oscilador armónico isotrópico* tiene el potencial

$$V(r) = \frac{1}{2}m\omega^2r^2. \quad (8.182)$$

En este caso podemos escribir (8.108) sin especificar la constante  $c$  que multiplica el término  $r^{-2}$ , y usando la variable  $y \equiv r^2$ , como

$$\frac{1}{2} \int_{y_1}^{y_2} \frac{dy}{y} \sqrt{ay^2 + by + c} = \left(n_r + \frac{1}{2}\right)\pi \quad (8.183)$$

$$a \equiv -\frac{m^2\omega^2}{\hbar^2} \quad b \equiv \frac{mE}{\hbar^2} \quad c \equiv \text{constante} \quad (8.184)$$

$$y_1 y_2 \} = -\frac{1}{a} (b \mp \sqrt{b^2 - ac}). \quad (8.185)$$

Por un procedimiento análogo al caso del sistema Coulomb, se llega a

$$E^{WKB} = (2n_r + 1 + \sqrt{-c})\hbar\omega \quad n_r = 0, 1, 2, \dots \quad (8.186)$$

Esto es precisamente el espectro del ejercicio 5.8 *si y sólo si* adoptamos de nuevo (8.113), ya que  $2n_r + l = N = 0, 1, 2, \dots$

**Ejercicio 8.13.** Partiendo de (8.115) compruebe (8.116). ■

El método de Langer predice, con notable superioridad al método WKB unidimensional, los niveles ligados de varios pozos de potencial (Ref.[11], página 423) debido, sin duda, a que para  $l = 0$  el término  $(l + \frac{1}{2})^2$  *no* se anula, a diferencia del término  $l(l + 1)$ .

## SISTEMAS DE MUCHOS CUERPOS

Hemos visto a través de todo el libro que la ecuación fundamental de la mecánica cuántica no-relativista, la ecuación de Schrödinger, admite solución analítica o por métodos gráficos, sólo para el problema de un *solo* cuerpo. Las poquísimas excepciones a este patrón son los problemas de muchos cuerpos exactamente solubles, pero hasta la fecha éstos representan modelos (Hamiltonianos) demasiado particulares o en una dimensión, y por lo tanto poco realistas. Gracias al advenimiento de computadoras electrónicas rápidas es factible resolver la ecuación de Schrödinger para centenares de partículas, principalmente bosones, que interactúan en tres dimensiones con fuerzas realistas, por lo menos para el estado base. Entre los métodos de integración numérica está el de Monte Carlo, basado en la función de Green (y abreviado GFMC) [Ceperley y Kalos, 1970]. Estos métodos han proporcionado una verdadera riqueza de *datos* frente a los cuales es posible comparar y comprobar la validez de las distintas teorías y aproximaciones de las soluciones de la ecuación de Schrödinger de muchos cuerpos en interacción. De estas teorías veremos aquí sólo las más elementales.

### 9.1. Simetría de la función de onda

Es bien sabido empíricamente que si tenemos un sistema de  $N$  cuerpos idénticos, la función de onda será *simétrica* o *antisimétrica* ante la trasposición de todas las coordenadas de dos partículas cualesquiera. El caso *simétrico* deja invariante a la función de onda ante la trasposición y se refiere a partículas lla-

madas *bosones* (de espín intrínseco entero); el caso *antisimétrico* hace que la función cambie de signo y describa partículas llamadas *fermiones* (de espín intrínseco *semientero*). En este capítulo nos restringiremos al último caso. Si disponemos de un conjunto completo de funciones  $\{\varphi_k(\mathbf{r})\}$  [por ejemplo las ondas planas (1.80)] en términos de las cuales podemos desarrollar las funciones propias  $\psi(\mathbf{r})$  de una partícula, entonces las funciones de onda de un sistema de  $N$  partículas están dadas por el conjunto de todos los posibles *determinantes*

$$\Phi_{k_1 k_2 \dots k_N}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (9.1)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P P \varphi_{k_1}(\mathbf{r}_1) \varphi_{k_2}(\mathbf{r}_2) \dots \varphi_{k_N}(\mathbf{r}_N) \quad (9.2)$$

$$\equiv \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_{k_1}(\mathbf{r}_1) & \varphi_{k_2}(\mathbf{r}_1) & \dots & \varphi_{k_N}(\mathbf{r}_1) \\ \varphi_{k_1}(\mathbf{r}_2) & \varphi_{k_2}(\mathbf{r}_2) & \dots & \varphi_{k_N}(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \varphi_{k_1}(\mathbf{r}_N) & \varphi_{k_2}(\mathbf{r}_N) & \dots & \varphi_{k_N}(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix}. \quad (9.3)$$

Aquí,  $P$  es la permutación sobre las coordenadas  $\mathbf{r}_i$ , que puede ser par  $[(-1)^P = +1]$  o impar  $[(-1)^P = -1]$ . El producto de los estados  $\varphi_{k_i}(\mathbf{r}_j)$  [por ejemplo,  $k_i = (n_i, l_i, m_i)$ ] será una base completa en términos de la cual podemos desarrollar la función propia antisimétrica  $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$  de un Hamiltoniano de  $N$  cuerpos.

**Ejercicio 9.1.** a) Escriba explícitamente (9.1) para tres partículas ( $N = 3$ ), donde habrá  $3! = 6$  términos distintos. b) Demostrar que el determinante (9.1) para  $N = 3$  está normalizado a la unidad si suponemos que lo están los *orbitales* de partícula independientes  $\varphi(\mathbf{r}_1)$ , es decir si

$$\langle k_i | k_j \rangle \equiv \int d^3\mathbf{r}_1 \varphi_{k_i}^*(\mathbf{r}) \varphi_{k_j}(\mathbf{r}) = \delta_{ij}, \quad i, j = 1, 2, \dots, N. \quad (9.4) \quad \blacksquare$$

Para calcular el valor esperado  $\langle \Phi | H | \Phi \rangle$  de un Hamiltoniano de  $N$  cuerpos cualquiera, puede utilizarse *un solo determinante*  $\Phi$  del conjunto (infinito) representado por (9.1). Con

esto se tiene, por el teorema de Rayleigh-Ritz (8.5), una cota superior rigurosa a la energía del estado fundamental del sistema físico descrito por ese Hamiltoniano. Como  $H$  en general está compuesto por operadores de uno y dos cuerpos, por ejemplo, la energía cinética  $-\hbar \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 / 2m$  y la energía potencial  $\sum_{i < j}^N V(r_{ij})$ , calculamos los valores esperados de los operadores genéricos

$$F \equiv \sum_{i=1}^N f_i \quad G \equiv \sum_{i < j}^N g_{ij}$$

donde  $i, j = 1, 2, \dots, N$  son los índices de las partículas. Si  $P$  y  $P'$  se refieren a trasposiciones que actúan sobre los conjuntos idénticos (salvo por orden)  $\{k_i\}$  y  $\{k'_i\}$ , respectivamente, entonces

$$\begin{aligned} \langle \Phi | F | \Phi \rangle &\equiv \int d^3 \mathbf{r}_1 \cdots \int d^3 \mathbf{r}_N \Phi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \sum_{i=1}^N f_i \Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \\ &= \frac{1}{N!} \sum_{P P'} (-1)^{P+P'} P P' \int d^3 \mathbf{r}_1 \cdots \\ &\quad \times \int d^3 \mathbf{r}_N \varphi_{k_1}^*(\mathbf{r}_1) \cdots \varphi_{k_N}^*(\mathbf{r}_N) \sum_{i=1}^N f_i \varphi_{k'_1}(\mathbf{r}_1) \cdots \varphi_{k'_N}(\mathbf{r}_N) \\ &= \frac{N}{N!} \sum_{P P'} (-1)^{P+P'} P P' \int d^3 \mathbf{r}_1 \varphi_{k_1}^*(\mathbf{r}_1) f_1 \varphi_{k'_1}(\mathbf{r}_1) \\ &\quad \times \int d^3 \mathbf{r}_2 \varphi_{k'_2}^*(\mathbf{r}_2) \varphi_{k'_2}(\mathbf{r}_2) \cdots \int d^3 \mathbf{r}_N \varphi_{k_N}^*(\mathbf{r}_N) \varphi_{k'_N}(\mathbf{r}_N) \\ &= \frac{1}{(N-1)!} \sum_{P P'} (-1)^{P+P'} P P' \langle k_1 | f_1 | k'_1 \rangle \delta_{k_2 k'_2} \cdots \delta_{k_N k'_N} \end{aligned}$$

donde en el penúltimo paso se usó el hecho que los índices  $i, j$  de  $\mathbf{r}_i$  y  $\mathbf{r}_j$  son *mudos* y en el último paso se emplea la normalización (9.2) que hemos propuesto. Luego,

$$\langle \Phi | F | \Phi \rangle = \sum_{k_1 k'_1} \delta_{k_1 k'_1} \langle k_1 | f_1 | k'_1 \rangle = \sum_{k_1} \langle k_1 | f_1 | k_1 \rangle. \quad (9.5)$$

Es decir, el valor esperado que al principio era una integral de orden  $3N$ , se reduce ahora a una *suma* de  $N$  términos de inte-

grales de orden tres, pues

$$\langle k_1 | f_1 | k_1 \rangle \equiv \int d^3 \mathbf{r}_1 \varphi_{k_1}^*(\mathbf{r}_1) f_1 \varphi_{k_1}(\mathbf{r}_1). \quad (9.6)$$

Análogamente, para el operador de *dos* cuerpos  $G$ , tendremos

$$\langle \Phi | G | \Phi \rangle = \frac{1}{N!} \sum_{P P'} (-1)^{P+P'} P P' \int d^3 \mathbf{r}_1 \cdots \int d^3 \mathbf{r}_N \quad (9.7)$$

$$\times \varphi_{k_1}^*(\mathbf{r}_1) \varphi_{k_2}^*(\mathbf{r}_2) \cdots \varphi_{k_N}^*(\mathbf{r}_N) \quad (9.8)$$

$$\times \sum_{i < j} g_{ij} \varphi_{k'_1}(\mathbf{r}_1) \varphi_{k'_2}(\mathbf{r}_2) \cdots \varphi_{k'_N}(\mathbf{r}_N) \quad (9.9)$$

$$= \frac{1}{2N!} N(N-1) \sum_{P P'} (-1)^{P+P'} P P' \quad (9.10)$$

$$\times \langle k_1 k_2 | g_{12} | k'_1 k'_2 \rangle \delta_{k_3 k'_3} \cdots \delta_{k_N k'_N} \quad (9.11)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{k_1 k_2 k'_1 k'_2} (\delta_{k_1 k'_1} \delta_{k_2 k'_2} - \delta_{k_1 k'_2} \delta_{k_2 k'_1}) \langle k_1 k_2 | g_{12} | k'_1 k'_2 \rangle \quad (9.12)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{k_1 k_2} [\langle k_1 k_2 | g_{12} | k_1 k_2 \rangle - \langle k_1 k_2 | g_{12} | k_2 k_1 \rangle], \quad (9.13)$$

donde hemos definido la integral sextuple

$$\begin{aligned} \langle k_1 k_2 | g_{12} | k'_1 k'_2 \rangle &\equiv \int d^3 \mathbf{r}_1 \\ &\times \int d^3 \mathbf{r}_2 \varphi_{k_1}^*(\mathbf{r}_1) \varphi_{k_2}^*(\mathbf{r}_2) g_{12} \varphi_{k'_1}(\mathbf{r}_1) \varphi_{k'_2}(\mathbf{r}_2). \end{aligned} \quad (9.14)$$

Observamos que la integral original de orden  $3N$  se ha reducido a una *suma* de  $N(N-1)$  integrales de orden seis.

## 9.2. Gas ideal de fermiones

Las funciones propias normalizadas de una partícula en una caja unidimensional de longitud  $L$  serán

$$\varphi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \quad (9.15)$$

$$\langle k | k' \rangle \equiv \int_0^L dx \varphi_k^*(x) \varphi_{k'}(x) = \frac{1}{L} \frac{e^{i(k'-k)L} - 1}{i(k' - k)} \xrightarrow{L \rightarrow \infty} \delta_{kk'}. \quad (9.16)$$

Imponiendo condiciones periódicas a la frontera se tiene

$$\begin{aligned} \varphi_k(x) = \varphi_k(x + L) &\Rightarrow e^{ikL} = 1 \\ kL = 2\pi n &\quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \end{aligned} \quad (9.17)$$

La suma sobre  $k$  de una función  $f(k)$ , como  $\Delta n \equiv 1$ , será

$$\sum_k f(k) = \sum_{n=0, \pm 1, \pm 2, \dots} \Delta n \tilde{f}(n) \quad (9.18)$$

$$= \frac{L}{2\pi} \sum_k \Delta k f(k) \xrightarrow{L \rightarrow \infty} \frac{L}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk f(k). \quad (9.19)$$

Como aplicación inmediata de este resultado tenemos que

$$\sum_k \varphi_k^*(x) \varphi_k(x') \xrightarrow{L \rightarrow \infty} \frac{L}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk \frac{1}{L} e^{ik(x'-x)} \equiv \delta(x - x') \quad (9.20)$$

es decir, obtenemos la completez demostrada antes en (1.80) para ondas planas.

**Ejercicio 9.2.** Demostrar que las funciones propias de una partícula libre *encerrada* en una caja unidimensional de longitud  $L$  (es decir, con condiciones a la frontera  $\varphi(0) = \varphi(L) = 0$ ) forman también un conjunto completo. ■

En tres dimensiones en lugar de (9.9) tendremos  $k_i = 2\pi n_i / L$  donde  $i = x, y, z$ , con  $n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ . Entonces, en vez de



(9.10) se tiene

$$\lim_{L \rightarrow \infty} \sum_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) = \left( \frac{L}{2\pi} \right)^3 \int d^3\mathbf{k} f(\mathbf{k}). \quad (9.21)$$

Consideremos ahora  $N$  partículas libres de espín  $1/2$ , descritas por un solo determinante (9.1) compuesto por  $N$  orbitales ortogonales. Entonces el *principio de Pauli* se satisface *automáticamente* ya que el determinante se anula si dos columnas cualesquiera son idénticas, es decir, si dos partículas ocupan el mismo estado cuántico. El número  $N$  de partículas, que es el orden del determinante, será ahora la suma *finita* dada por el número de órbitas ocupadas ( $\mathbf{k}_{OC}$ ):

$$N = \sum_{\sigma} \sum_{\mathbf{k}_{OC}} 1 = \nu \sum_{\mathbf{k}_{OC}} 1 \xrightarrow{L \rightarrow \infty} \nu \left( \frac{L}{2\pi} \right)^3 \int_{k < k_F} d^3\mathbf{k} \quad (9.22)$$

$$= \nu \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{3} k_F^3. \quad (9.23)$$

Aquí,  $\nu$  es la ocupación máxima de cada órbita especial; es *uno* para electrones polarizados, *dos* para neutrones o electrones no polarizados (por las posibles orientaciones de su espín), *cuatro* para nucleones, etcétera;  $k_F$  es el radio máximo (llamado de Fermi) que se ocupa en el espacio  $(k_x, k_y, k_z)$  y  $V \equiv L^3$  es el volumen total ocupado por los  $N$  fermiones. La densidad de número  $\rho$  será entonces

$$\rho \equiv N/V = \nu k_F^3 / 6\pi^2. \quad (9.24)$$

Por otro lado, la energía total del sistema de  $N$  fermiones libres es energía cinética pura. Usando (9.4)

$$\langle T \rangle \equiv \langle \Phi | -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 | \Phi \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\mathbf{k}_1 \sigma} \langle \mathbf{k}_1 \sigma | \nabla_1^2 | \mathbf{k}_1 \sigma \rangle. \quad (9.25)$$

Por (9.8)

$$\langle \mathbf{k}_1 \sigma | \nabla_1^2 | \mathbf{k}_1 \sigma \rangle \equiv \frac{1}{V} \int_V d^3 \mathbf{r}_1 e^{-i \mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}_1} \nabla_1^2 e^{i \mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}_1} \quad (9.26)$$

$$= \frac{\mathbf{k}_1^2}{V} \int_V d^3 \mathbf{r}_1 \equiv -k_1^2. \quad (9.27)$$

Por consiguiente, la energía cinética por partícula es

$$\frac{\langle T \rangle}{N} = \frac{1}{N} \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\mathbf{k}_1, \sigma} k_1^2 \xrightarrow{V \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \nu \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{k_1 < k_F} d^3 \mathbf{k}_1 k_1^2 \quad (9.28)$$

$$= \frac{1}{N} \frac{\hbar^2}{2m} \nu \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{5} k_F^5 = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \equiv \frac{3}{5} \epsilon_F \quad (9.29)$$

donde en el último paso se usó (9.14). La energía  $\epsilon_F$  se llama la *energía de Fermi*; es la energía cinética máxima que puede poseer una partícula. Pero la energía *promedio* es entonces  $3/5$  de este valor máximo. Por último, la energía por partícula como función de la densidad  $\rho$ , es decir, la *ecuación de estado* del *gas ideal* de *fermiones* será, usando de nuevo (9.14) en (9.17),

$$\frac{\langle T \rangle}{N} = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{6\pi^2 \rho}{\nu} \right)^{2/3} \equiv C_\nu \rho^{2/3}. \quad (9.30)$$

**Ejercicio 9.3.** *a)* Calcular  $\langle T \rangle/N$  en función de  $\rho = N/L^d$ , para  $d = 1$  y  $d = 2$  dimensiones, para un gas de fermiones con  $\nu$  grados intrínsecos de libertad. *b)* Esbozar  $\langle T \rangle/N$  en función de  $\rho$  para  $d = 1$ ,  $d = 2$  y  $d = 3$ . ■

### 9.3. Estrellas blancas y de neutrones

Como aplicación elemental del gas ideal de fermiones consideraremos el problema de las estrellas de neutrones y las llamadas enanas blancas. Una estrella *normal* como nuestro sol produce energía principalmente por la fusión de núcleos ligeros, como el hidrógeno, a núcleos más pesados, como el deuterón o el tritón o el helio. La *presión* térmica proveniente de la energía cinética

de las partículas constituyentes más la *presión* hacia afuera de radiación, se equilibran con la *compresión* gravitacional hacia adentro de las masas en atracción, y la estrella mantiene una cierta estabilidad de tamaño o radio  $R_{\odot}$ , que es del orden de  $7 \times 10^{10}$  cm. Al agotarse este mecanismo de producción de energía por fusión, y después de pasar por una etapa de *gigante roja*, en que la estrella se enfría y se expande enormemente, ocurre la *muerte* de la estrella que dependiendo de la masa de la estrella puede terminar como:

1. Una *enana blanca*, compuesta principalmente por núcleos de helio-4 (o carbono-12 o hierro-56) inmersos en un mar de electrones liberados; el sistema está a temperaturas entre  $10^5$  y  $10^7$ °K y densidades entre  $10^6$  y  $10^8$  gm/cm<sup>3</sup>.
2. Una *estrella de neutrones*, compuesta en un 99 % por los neutrones remanentes después de la conversión de los protones y electrones en neutrones por el proceso de decaimiento beta inverso  $p + e^- \rightarrow n + \nu$  forzado por la compresión resultante de la gravedad.
3. Si la masa es suficientemente alta, la estrella termina como un *agujero negro*, en que la contracción gravitacional reduce el tamaño de la estrella a un límite tal que su velocidad de escape es igual a la velocidad de la luz, de modo que ni los fotones pueden escapar. Este radio, llamado *radio de Schwartzschild*  $R_s$ , definido por  $GMm/R_s = mc^2/2$ , o bien  $R_s = 2GM/c^2$ , donde  $G$  es la constante de gravitación,  $M$  y  $m$  son las masas de la estrella y la de una partícula de prueba, respectivamente. El tipo 1 de cadáver de la estrella *normal* con que empezamos ocurre generalmente cuando la masa de ésta es del orden de magnitud de una masa solar  $M_{\odot}$ , el tipo 2 cuando es diez veces  $M_{\odot}$  y el tipo 3 cuando es 100 o más veces  $M_{\odot}$ ; al grado que ningún mecanismo de presión es capaz de contrarrestar la contracción gravitacional. La figura 9.1 compara los tamaños relativos de una gigante roja, nuestro sol, una enana

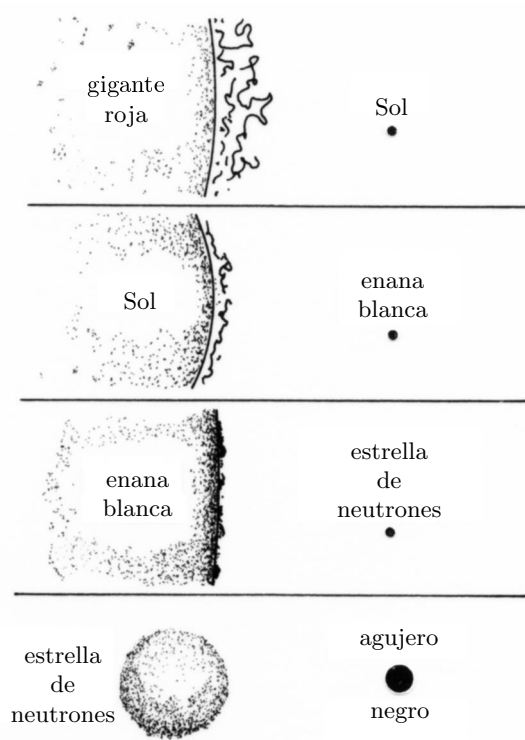


Figura 9.1

blanca, una estrella de neutrones y un agujero negro. Los radios de Schwarzschild  $R_s$  para cuerpos con la masa de la Tierra o del Sol serían, respectivamente, un centímetro o tres kilómetros. Una enana blanca típica con una masa solar  $M_\odot$  tiene un radio  $R \simeq 10$  Km, un poco mayor que el radio correspondiente de Schwarzschild  $R_s = 3$  km.

La presión que equilibra la compresión gravitacional en la enana blanca es básicamente la presión del *gas degenerado* (es decir a  $T = 0$ ) de fermiones que son los *electrones* liberados, en tanto que en la estrella de neutrones la presión es esencialmente la

de los fermiones que son *neutrones*. De este modo, tratándose de una esfera de radio  $R$  y masa total  $M$  tendremos, cerca del equilibrio,

$$\frac{GM^2}{R} \simeq N\epsilon_F \quad (9.31)$$

donde

$$\epsilon_F = \begin{cases} \hbar^2 k_F^2 / 2m_N & \text{estrella neutrónica} \\ \sqrt{\hbar^2 k_F^2 c^2 + m_e^2 c^4} - m_e c^2 & \text{enana blanca.} \end{cases} \quad (9.32)$$

Aquí  $m_N$  es la masa del neutrón [que suponemos no-relativista y por tanto usamos (9.17)] y  $m_e$  es la masa de los electrones liberados en la enana blanca [que suponemos relativistas por su pequeña masa, y por tanto usamos (1.3)]. En ambos casos, los fermiones son de dos especies ( $\nu = 2$ ) y por ello, de (9.14), con  $V = 4\pi R^3/3$ , tendremos que

$$k_F = \left( \frac{9\pi}{4} \frac{N}{R^3} \right)^{1/3} \quad (9.33)$$

Consideremos ahora en detalle el caso de las *enanas blancas*. Combinando (9.19) y (9.21), se tiene

$$\left( \frac{GM^2}{RN} \right)^2 + 2m_e c^2 \frac{GM^2}{RN} = (\hbar c)^2 \left( \frac{9\pi}{4} \frac{N}{R^3} \right)^{2/3} \quad (9.34)$$

donde  $N$  es el número de electrones liberados. Como la masa total es principalmente la de los nucleones de núcleos ionizados

$$M \simeq \mu m_N N \quad (9.35)$$

donde  $\mu$  es el número de nucleones por electrón. Para las enanas blancas compuestas de helio-4 que examinaremos aquí,  $\mu = 2$ . Como el número de nucleones en el sol es  $N_\odot \simeq 10^{57}$  y

$$N_\odot^{2/3} \simeq 10^{38} \simeq \frac{\hbar c}{Gm_N^2}. \quad (9.36)$$

Combinando las (9.22) y (9.23) se tiene

$$N^2 + N_{\odot}^{2/3} \frac{R}{2\lambda_c} N = N_{\odot}^{4/3} N^{2/3} \quad (9.37)$$

$$\lambda_c \equiv \frac{\hbar}{m_e c} \simeq 2.8 \times 10^{-11} \text{ cm} \quad (9.38)$$

Dividiendo por  $N^{4/3}$  tenemos que

$$\frac{R}{N^{1/3}} = \frac{1}{2}\lambda_c \left[ \left( \frac{9\pi}{4} \right)^{1/3} \frac{1}{x} - x \right] \geq 0 \quad (9.39)$$

$$x \equiv \left( \frac{N}{N_{\odot}} \right)^{2/3} = \left( \frac{M}{2M_{\odot}} \right)^{2/3} \quad (9.40)$$

donde la última igualdad se debe a que  $M_{\odot} \simeq N_{\odot} m_N$  y a (9.24)  $\mu = 2$ . La desigualdad en (9.26) es idéntica a la desigualdad

$$M \leq 3.26 M_{\odot} \quad (9.41)$$

llamada el *límite de Chandrasekhar*. Un análisis menos burdo (véase Landau y Lifshitz, pág. 334) lleva a  $M \leq 1.45 M_{\odot}$ . El límite sugiere que, para poder morir como estrella degenerada, una estrella con masa superior a  $1.45 M_{\odot}$  deberá despojarse por algún mecanismo de su exceso de masa; si no lo hace, se piensa en la actualidad que terminará como un agujero negro. Es notable que de las aproximadamente 10,000 enanas blancas identificadas *ninguna* masa rebasa el límite de Chandrasekhar  $1.45 M_{\odot}$ . Esto en sí se ha considerado un **verdadero triunfo de la mecánica cuántica**. El valor típico de  $x$  en (9.27) es tal que

$$R_{\text{EB}} \simeq \lambda_c N^{1/3} \simeq 5 \times 10^{-3} R_{\odot} \simeq R_{\text{tierra}}. \quad (9.42)$$

**Ejercicio 9.4.** a) Demuestre que las temperaturas citadas para la enanas blancas son órdenes de magnitudes menores que la temperatura de Fermi  $kT_F = \epsilon_F$ , por lo que se justifica tratar el sistema con  $T = 0$ . b) Partiendo de (9.20) encuentre la masa para estrellas neutrónicas cuyo radio es  $R_{\text{EN}} \simeq 13 \text{ Km} \simeq 10^{-5} R_{\odot}$ . c) Compare las densidades de masa de una enana blanca y de una estrella neutrónica con la densidad nuclear  $\simeq 3 \times 10^{14} \text{ gm/cm}^3$ . d) ¿Cuánto pesaría (en la tierra)  $1 \text{ cm}^3$  de materia nuclear, de enana blanca y de estrella neutrónica? ■

#### 9.4. Aproximación de Hartree-Fock

El tratamiento que hicimos de la estructura estelar se basa en el modelo de un gas de fermiones a temperatura absoluta cero y *sin interacciones* entre las partículas. La función de onda correspondiente es, por lo tanto, un solo determinante (9.1) compuesto por *orbitales* que son ondas planas, como en (9.15–17). Preguntamos si podemos ir más allá del caso del gas *ideal*, pero limitándonos todavía a la aproximación del determinante único. Esto llevará a la aproximación de Hartree-Fock (1929) que en realidad puede considerarse como un primer paso de una teoría perturbativa. Tomamos un sistema de  $N$  cuerpos de masas idénticas  $m$  con el Hamiltoniano dado por la suma de operadores de *uno* y *dos* cuerpos

$$H = T + V = \sum_{i=1}^N T_i + \sum_{i<j}^N v_{ij} \quad (9.43)$$

donde la interacción entre pares  $v_{ij}$  podría ser, por ejemplo, la repulsión interelectrónica  $e^2/r_{ij}$  en un átomo, molécula o cristal, y el operador  $T_i$  la suma de energía cinética  $-\hbar^2 \nabla_i^2 / 2m$  y atracción electrón-núcleo  $-Ze^2/r_{ij}$ , o inclusive el potencial periódico en un metal, etcétera. Sea  $\Phi_0$  el determinante único

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\varphi_{k_i}(r_j)] \quad (9.44)$$

cuyos orbitales  $\varphi_{k_i}(r_j)$ ,  $i, j = 1, 2, \dots, N$ , son *desconocidos*, pero que exigiremos sean ortogonales, a saber:

$$\int d^3\mathbf{r} \varphi_{k_i}^*(\mathbf{r}) \varphi_{k_j}(\mathbf{r}) = \delta_{k_i k_j}. \quad (9.45)$$

El valor esperado del Hamiltoniano (9.30) será, por (9.4), (9.6) y (9.7), y si etiquetamos los  $N$  estados  $k_i = 1, 2, \dots, N$ ,

$$\begin{aligned} \mathcal{E} = \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle &= \sum_{k_1=1}^N \langle \varphi_{k_1} | T_1 | \varphi_{k_1} \rangle \\ &+ \sum_{k_1 < k_2}^N \langle \varphi_{k_1} \varphi_{k_2} | v_{12} | \varphi_{k_1} \varphi_{k_2} - \varphi_{k_2} \varphi_{k_1} \rangle. \end{aligned} \quad (9.46)$$

En el último paso empleamos una abreviatura obvia para los elementos de matriz llamados *directos* y de *intercambio*. La *extremal* (es decir, el mínimo, máximo o punto de inflexión) de la energía  $\mathcal{E}$ , considerada como una *funcional*  $\mathcal{E}[\varphi_{k_1}^*, \varphi_{k_1}]$  de los orbitales desconocidos  $\varphi_{k_1}^*$ , sujeta a la condición (9.32), se obtiene de

$$\frac{\delta}{\delta \varphi_\ell^*} \left[ \mathcal{E}[\varphi_k^*, \varphi_k] - \sum_{k_1 k_2} \lambda_{k_1 k_2} \langle \varphi_{k_1} | \varphi_{k_2} \rangle \right] = 0. \quad (9.47)$$

Aquí  $\lambda_{k_1 k_2}$  son constantes llamadas *multiplicadores de Lagrange*. Para calcular (9.34) usamos el hecho evidente que

$$\frac{\delta}{\delta \varphi_\ell^*(\mathbf{r})} \varphi_k^*(\mathbf{r}') = \delta_{k\ell} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (9.48)$$

Entonces

$$\frac{\delta}{\delta \varphi_\ell^*} \sum_{k_1} \int d^3 \mathbf{r}_1 \varphi_{k_1}^*(\mathbf{r}_1) T_1 \varphi_{k_1}(\mathbf{r}_1) \equiv T_1 \varphi_\ell(\mathbf{r}) \quad (9.49)$$

y así sucesivamente. La (9.34) se reduce entonces a

$$\begin{aligned} T_1 \varphi_\ell(\mathbf{r}_1) &+ \sum_{k_2} \int d^3 \mathbf{r}_2 \varphi_{k_2}^*(\mathbf{r}_2) v_{12} \varphi_{k_2}(\mathbf{r}_2) \varphi_\ell(\mathbf{r}_1) \\ &- \sum_{k_2} \int d^3 \mathbf{r}_2 \varphi_{k_2}^*(\mathbf{r}_2) v_{12} \varphi_\ell(\mathbf{r}_2) \varphi_{k_2}(\mathbf{r}_1) \\ &- \sum_{k_2} \lambda_{\ell k_2} \varphi_{k_2}(\mathbf{r}_1) = 0 \end{aligned} \quad (9.50)$$

220.69 mm

71.01 mm

261

70.66 mm



**Ejercicio 9.5.** Obtenga (9.36) con detalle a partir de (9.35). ■

Multiplicando (9.36) por  $\varphi_k^*(\mathbf{r}_1)$  e integrando sobre  $\mathbf{r}_1$  queda la *ecuación matricial*

$$\begin{aligned} \langle \varphi_k | T_1 | \varphi_\ell \rangle + \sum_{k_2} \langle \varphi_k \varphi_{k_2} | v_{12} | \varphi_\ell \varphi_{k_2} - \varphi_{k_2} \varphi_\ell \rangle \\ \equiv \langle \varphi_k | H_{01} | \varphi_\ell \rangle = \lambda_{\ell k} \end{aligned} \quad (9.51)$$

donde es fácil comprobar que el operador  $H_{01}$  es un Hamiltoniano de una sola partícula, actuando sobre la partícula 1. Proviene del Hamiltoniano total (9.30)

$$H = H_0 + V \quad (9.52)$$

$$H_0 \equiv \sum_{i=1}^N H_{0i} \equiv \sum_{i=1}^N (T_i + U_i) \quad V \equiv \sum_{i < j}^N v_{ij} - \sum_{i=1}^N U_i \quad (9.53)$$

que está ahora compuesto de un Hamiltoniano de *partícula independiente*  $H_0$  más una *interacción residual*  $V$ . En el Hamiltoniano independiente que corresponde a la  $i$ -ésima partícula,

$$H_{0i} = T_i + U_i \quad (9.54)$$

aparece ahora un *campo medio*  $U_i$  agregado a los campos antes existentes en el operador  $T_i$ . Por (9.38), el campo medio está definido en términos de la interacción original  $v_{12}$  por

$$\langle \varphi_k | U_1 | \varphi_\ell \rangle = \sum_{k_2} \langle \varphi_k \varphi_{k_2} | v_{12} | \varphi_\ell \varphi_{k_2} - \varphi_{k_2} \varphi_\ell \rangle. \quad (9.55)$$

Esta forma se llama *autoconsistente*. Tomando  $N$  combinaciones lineales, digamos  $\phi_k$ , de los  $N$  orbitales originales  $\{\varphi_\ell | \ell = 1, 2, \dots, N\}$  de tal manera que la matriz (9.38) quede *diagonalizada*, es decir  $\lambda_{\ell k} \rightarrow \epsilon_k \delta_{k\ell}$ , habremos transformado el problema en

$$\langle \phi_k | H_{01} | \phi_\ell \rangle = \epsilon_k \delta_{k\ell} \quad (9.56)$$

que son las ecuaciones de Hartree-Fock en forma matricial. Suponiendo que las  $N$  nuevas  $\phi_k$  son parte de un conjunto completo infinito, de modo que  $\sum_k |\phi_k\rangle \langle \phi_k| = \mathbf{1}$ , al multiplicar (9.42) por  $|\phi_k\rangle$  y sumar sobre  $k$ , tendremos

$$T_1 \phi_{k_1}(\mathbf{r}_1) + \left[ \sum_{k_2} \int d^3 \mathbf{r}_2 \phi_{k_2}^*(\mathbf{r}_2) v_{12} \phi_{k_2}(\mathbf{r}_2) \right] \phi_{k_1}(\mathbf{r}_1) - \sum_{k_2} \int d^3 \mathbf{r}_2 \phi_{k_2}^*(\mathbf{r}_2) v_{12} \phi_{k_1}(\mathbf{r}_2) \phi_{k_2}(\mathbf{r}_1) = \epsilon_{k_1} \phi_{k_1}(\mathbf{r}_1) \quad (9.57)$$

Esto representa  $N$  ecuaciones ( $k_1 = 1, 2, \dots, N$ ) no lineales integrodiferenciales acopladas para valores propios de partículas independientes. Estas son las ecuaciones de *Hartree-Fock* (HF) en forma integrodiferencial. Para cada estado propio  $k_1$  se trata, pues, de una ecuación tipo Schrödinger de una partícula (la primera) que se encuentra en el campo (medio) producido por todas las demás partículas. El primer corchete es la contribución *directa* a este campo; el último término del miembro izquierdo es la llamada contribución de *intercambio*, pero su interpretación deja de ser heurística. Por último, la energía de Hartree-Fock [el valor esperado (9.33) calculado con los orbitales de HF  $\phi_k(\mathbf{r})$  que satisfacen las ecuaciones (9.43)] será, recordando (9.30),

$$\mathcal{E} = \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle \equiv \langle H \rangle = \langle T \rangle + \langle v \rangle. \quad (9.58)$$

Ahora, de (9.41), poniendo  $k = l$ , sumando sobre  $k$ , y reordenando la (9.33) así como usando el hecho de que  $\sum_{k_1 < k_2} = \frac{1}{2} \sum_{k_1 \neq k_2}$ , tendremos que

$$\mathcal{E} = \langle H \rangle = \langle T \rangle + \frac{1}{2} \langle U \rangle \quad (9.59)$$

donde usamos el resultado que sigue de (9.41), con  $k = \ell$  y sumando sobre  $k$ , y de (9.33), si recordamos que  $2 \sum_{k_1 < k_2} = \sum_{k_1 \neq k_2}$ , de que la autoconsistencia exige

$$\langle U \rangle = 2 \langle v \rangle. \quad (9.60)$$

En consecuencia, como  $\langle H_0 \rangle = \langle T \rangle + \langle U \rangle$  de (9.39), podemos escribir (9.45) en forma alternativa como

$$\mathcal{E} = \frac{1}{2}\langle T \rangle + \frac{1}{2}\langle H_0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \left( \langle \phi_k | T_1 | \phi_k \rangle + \epsilon_k \right) \quad (9.61)$$

donde en el último paso usamos (9.42) con  $k = \ell$  y hemos sumado sobre  $k$ .

#### 9.4.1. Soluciones de Hartree-Fock triviales

Mostraremos que para un sistema de  $N$  fermiones encerrados en una caja de volumen  $V$  e interactuando entre sí a través de *cualquier* potencial del tipo  $v_{12} = v(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ , (no necesariamente central), las ondas planas

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (9.62)$$

proporcionan una solución (trivial) a las ecuaciones de HF (9.43). Primero, notamos que en (9.43),

$$T_1 \phi_{\mathbf{k}_1}(\mathbf{r}_1) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 \phi_{\mathbf{k}_1}(\mathbf{r}_1) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_1^2}{2m} \phi_{\mathbf{k}_1}(\mathbf{r}_1).$$

El término *directo* de (9.43) será, además,

$$\left\{ \frac{1}{V} \sum_{k_2} \int d^3 \mathbf{r}_2 e^{-i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}_2} v_{12} e^{i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}_2} \right\} \phi_{k_1}(\mathbf{r}_1) \equiv \frac{N}{V} \nu(0) \phi_{k_1}(\mathbf{r}_1) \quad (9.63)$$

$$\nu(\mathbf{q}) \equiv \int d^3 \mathbf{r} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} v(\mathbf{r}) \quad (9.64)$$

donde hemos definido la transformada de Fourier  $\nu(\mathbf{q})$  de la interacción  $v(\mathbf{r})$ , con  $\mathbf{r} \equiv \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ . Por otro lado, el término de *intercambio* de (9.43) se vuelve, multiplicando por  $e^{-i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}_1} e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}_1} =$

1,

$$\sum_{k_2} \int d^3 \mathbf{r}_2 \frac{1}{\sqrt{V}} e^{-i \mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}_2} v_{12} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{-i \mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}_2} \phi_{\mathbf{k}_2}(\mathbf{r}_1) e^{-i \mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}_1} e^{i \mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}_1} \quad (9.65)$$

$$= \frac{1}{V} \sum_{k_2} \int d^3 \mathbf{r}_2 e^{-i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} v(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \phi_{\mathbf{k}_1}(\mathbf{r}_1) \quad (9.66)$$

$$= \frac{1}{V} \sum_{k_2} \nu(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \phi_{\mathbf{k}_1}(\mathbf{r}_1) \quad (9.67)$$

donde en el último paso hemos interpretado  $\int d^3 \mathbf{r}_2$  como  $\int d^3 \mathbf{r}$  y usando (9.50). Como *todos* los términos del miembro izquierdo de (9.43), con las soluciones (9.48), equivalen a un *número* que multiplica la solución  $\phi_{\mathbf{k}_1}(\mathbf{r}_1)$ , se satisfacen las ecuaciones (9.43). Así queda demostrado lo propuesto. En el presente caso, este número es

$$\epsilon_{k_1} = \frac{\hbar^2 k_1^2}{2m} + \frac{N}{V} \nu(0) - \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \nu(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}). \quad (9.68)$$

**Ejercicio 9.6.** *a)* Usar el resultado del ejercicio 9.3 para encontrar la energía HF (con ondas planas)  $\mathcal{E}$  para un fluido de fermiones, en  $d = 1$  y en tres dimensiones con  $\nu$  grados de libertad intrínsecos, si las partículas interactúan con  $-v_0 \delta(x_1 - x_2)$  en  $d = 1$  y  $v_0 \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$  en  $d = 3$  ( $v_0 < 0$ ). *b)* Dado que  $\mathcal{E} \geq E_0$  (el valor propio exacto del estado fundamental), averiguar en qué casos para  $d$  y  $\nu$  se tendría un *colapso*, es decir,  $E_0/N \rightarrow -\infty$ . [Nota 1:  $k_0$  o  $k_F$  (y por lo tanto  $\rho$ ) pueden considerarse parámetros variacionales. Nota 2:  $\sum_{\sigma_1 \sigma_2} \langle \sigma_1 \sigma_2 | \sigma_1 \sigma_2 \rangle = \sum_{\sigma_1 \sigma_2} 1 = \nu^2$ ;  $\sum_{\sigma_1 \sigma_2} \langle \sigma_1 \sigma_2 | \sigma_2 \sigma_1 \rangle = \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \delta_{\sigma_1 \sigma_2} = \sum_{\sigma_1} 1 = \nu$ .] ■

#### 9.4.2. Soluciones Hartree-Fock no triviales

Como ilustración de la posibilidad de tener soluciones no triviales, es decir, que no son ondas planas, analicemos el siguiente ejemplo, muy sencillo, de un *cristal líquido*. Supongamos, como

generalización de los orbitales de onda plana (9.48) los orbitales

$$\phi_k(r) \equiv \phi_{\mathbf{k}\sigma}(\mathbf{r}, \sigma_z) \equiv C e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} [1 + \alpha e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}] \chi_\sigma(\sigma_z) \quad (9.69)$$

(el autor y Plastino, 1976) que ocuparán el determinante normalizado

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\phi_k(r)] \quad k < k_F \quad q \geq 2k_F. \quad (9.70)$$

Estas siguen obedeciendo la relación de ortogonalidad (9.32), la cual, tomando en cuenta el espín, se escribe como

$$\delta_{kk'} = \sum_{\sigma_z} \int_V d^3\mathbf{r} \phi_k^*(r) \phi_{k'}(r) \quad (9.71)$$

$$C = 1/\sqrt{(1 + \alpha^2)V}. \quad (9.72)$$

En (9.52),  $\chi_\sigma(\sigma_z)$  es una función de espín con variables  $\sigma_z = \pm 1/2$  y estado  $\sigma = \pm 1/2$ , tal como en el ejercicio 4.8. Aquí  $\alpha$  y  $q$  son parámetros variacionales. Imponiendo condiciones periódicas para los orbitales (9.53), tendremos integrales del tipo [véase la (1.78)]

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \int_V d^3\mathbf{r} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} = V \delta_{\mathbf{Q},0} \quad (9.73)$$

$$Q_x = \frac{2\pi}{L} n_x \quad n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (9.74)$$

y valores análogos para  $Q_y$  y  $Q_z$ .

**Ejercicio 9.7.** Usando (9.57), demuestre que los orbitales (9.53) satisfacen las ecuaciones de HF *matriciales* (9.42). ■

Definamos lo que podríamos llamar la *densidad local* (a diferencia de la global  $\rho \equiv N/V$ ) en el punto  $\mathbf{r}$  como

$$\rho(\mathbf{r}) \equiv \sum_{\mathbf{k}} |\phi_k(\mathbf{r})|^2 = \nu C^2 \sum_{\mathbf{k}} |1 + \alpha e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}|^2 \quad (9.75)$$

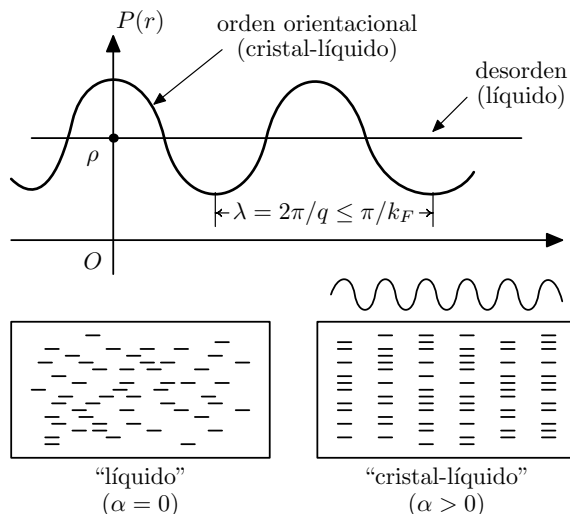


Figura 9.2

donde se empleó (9.53) y el hecho de que  $\sum_{\sigma} \langle \chi_{\sigma} | \chi_{\sigma} \rangle = \sum_{\sigma} 1 = \nu$ . Los sumandos son independientes del índice de suma, y la suma sobre  $\mathbf{k}$  es independiente de  $N/\nu$ ; por lo tanto,

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho \left( 1 + \frac{2\alpha}{1 + \alpha^2} \cos \mathbf{q} \cdot \mathbf{r} \right). \quad (9.76)$$

Es decir, la densidad local tiene una *variación cosenoidal* en *una* dirección del espacio (la que se elige con el vector  $\mathbf{q}$ ) para la solución no trivial (9.53). Esto contrasta con el caso *espacialmente homogéneo*  $\rho(\mathbf{r}) = \rho$  que tuvimos para la solución trivial (9.48), a la cual se reduce (9.58) cuando  $\alpha \rightarrow 0$ . La figura 9.2 contrasta estos dos casos, que podríamos identificarse como un *líquido* (desorden completo) y un *cristal líquido* (la llamada *fase sméctica-A*: ordenada en *láminas* paralelas entre sí y perpendiculares al vector  $\mathbf{q}$ , cada una de las cuales se comporta como un líquido bidimensional). Para analizar la transición del *líquido* al *cristal líquido*, basta considerar un Hamiltoniano (9.30) independiente del espín. Llamando  $|\mathbf{k}\sigma\rangle$  a (9.53), la energía de HF,

de las ecuaciones (9.4) y (9.6), será

$$\mathcal{E} = \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle \quad (9.77)$$

$$= \nu \sum_{\mathbf{k}} \langle \mathbf{k} | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 | \mathbf{k} \rangle \quad (9.78)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} [\nu^2 \langle \mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 | v_{12} | \mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 \rangle - \nu \langle \mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 | v_{12} | \mathbf{k}_2 \mathbf{k}_1 \rangle] \quad (9.79)$$

donde usamos las sumas sobre espines del ejercicio 9.5. Para una interacción del tipo delta tenemos

$$v_{12} \equiv v_0 \delta(\mathbf{r}) \quad v_0 = \text{constante} \quad \mathbf{r} \equiv \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 \quad (9.80)$$

con lo cual (9.60) se reducirá a la energía adimensional por partícula

$$\begin{aligned} \epsilon(\tilde{\mathbf{q}}, \beta) \equiv \frac{2m\mathcal{E}}{\hbar^2 k_F^2 N} &= \frac{3}{5} \left( 1 + \frac{20}{3} \frac{\beta}{1+\beta} \tilde{\mathbf{q}}^2 \right) \\ &+ \frac{3}{4} \frac{mv_0 \rho}{\hbar^2 k_F^2} \left( 1 + \frac{2\beta}{(1+\beta)^2} \right) \end{aligned} \quad (9.81)$$

con  $\beta \equiv \alpha^2$ ,  $\tilde{q} \equiv q/2k_F \geq 1$  y  $\nu = 2$ . Si  $\alpha \rightarrow 0$ ,  $\beta \rightarrow 0$  y caemos en el caso trivial de ondas planas (OP), que es

$$\epsilon_{\text{OP}} = \frac{3}{5} + \frac{3}{4} \frac{mv_0 \rho}{\hbar^2 k_F^2}. \quad (9.82)$$

Debemos ahora minimizar (9.62) con respecto a  $\tilde{q} \geq 1$  y  $\beta \geq 0$ , y preguntarnos después si existe una energía *menor* que la trivial dada por (9.63). Es evidente, por inspección de (9.62) que el mínimo en  $\tilde{q}$  ocurre precisamente para  $\tilde{q} = 1$ , o sea  $q = 2k_F$ . Introduciendo el parámetro adicional de acoplamiento

$$\lambda \equiv \frac{3}{4} \frac{mv_0 \rho}{\hbar^2 k_F^2} \equiv \frac{v_0 k_F m}{4\pi^2 \hbar^2}$$

donde se usó (9.14) con  $\nu = 2$  en el último paso, la ecuación (9.62) se reduce, con  $\tilde{q} = 1$ , a

$$\epsilon(\beta) = \frac{3}{5} + 4 \frac{\beta}{1+\beta} + \lambda \left[ 1 + \frac{2\beta}{(1+\beta)^2} \right] \xrightarrow{\beta \rightarrow 0} \frac{3}{5} + \lambda \equiv \epsilon_{\text{OP}}(\lambda). \quad (9.83)$$

El valor de  $\beta$  que satisface  $\epsilon'(\beta) = 0$ , llamémoslo  $\beta_0$ , es

$$\beta = \frac{\lambda + 2}{\lambda - 2} \geq 0 \quad \Rightarrow \quad \lambda \leq -2, \quad \lambda > 2. \quad (9.84)$$

Sin embargo, el *mínimo* sólo se verifica si

$$\epsilon''(\beta_0) > 0 \quad \Rightarrow \quad \lambda \leq -2. \quad (9.85)$$

Es decir, habrá un mínimo únicamente si la interacción (9.61) es suficientemente atractiva. Sustituyendo (9.65) en (9.64), se tiene

$$\epsilon(\beta_0) \equiv \epsilon(\lambda) = \frac{13}{5} + \frac{2}{\lambda} + \frac{3}{2}\lambda. \quad (9.86)$$

Pedimos que

$$\Delta\epsilon \equiv \epsilon(\lambda) - \epsilon_{\text{OP}}(\lambda) = 2 + \frac{2}{\lambda} + \frac{1}{2}\lambda \leq 0 \quad (9.87)$$

para  $\lambda \leq -2$ . La figura 9.3 muestra la gráfica de (9.68). Efectivamente, vemos que para  $\lambda \leq -2$ , la solución no trivial *es más estable* (tiene menor energía) que la trivial, (indicada por la línea continua). La curva en trazos corresponde, por (9.65), a valores negativos de  $\beta_0 \equiv \alpha_0^2$ , que no son admisibles si  $\alpha_0$  es real. El punto indicado con un círculo en  $\lambda = -2$  es un *punto de bifurcación* donde las energías de los dos estados tienen el mismo valor; éste puede considerarse como el punto de la transición. El *parámetro de orden*, el factor  $2\alpha_0/(1 + \alpha_0^2) = 2\sqrt{\beta_0}/(1 + \beta_0)$  en (9.59), vale *cero* en el punto de bifurcación crece en valor conforme se disminuye  $\lambda$  a partir del valor crítico  $-2$ . La transición de líquido a cristal líquido es de *segundo* orden ya que el parámetro de orden aumenta *en forma continua* a partir de cero en la figura 9.3.

**Ejercicio 9.8.** Verificar las ecuaciones (9.55), (9.61) y (9.65)–(9.68). [Sugerencia: La (9.65) puede establecerse gráficamente.] ■



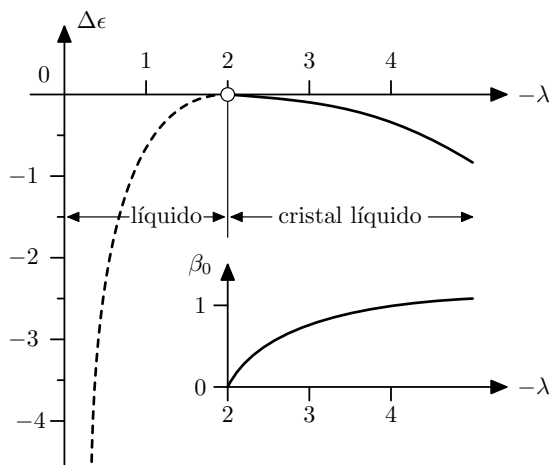


Figura 9.3

## 9.5. La aproximación de Thomas-Fermi

La vieja teoría de Thomas y de Fermi (1927) para la descripción de sistemas coulombianos (átomos, moléculas, sólidos, etcétera) no sólo por su sencillez, ya que en el fondo también es una de las llamadas teorías de *campo medio*, sino también porque resulta ser *asintóticamente exacta* en el límite en que el número de cargas  $Z \rightarrow \infty$ , para átomos, moléculas y sólidos. También es válida para *estrellas* en el límite en que el número de partículas tiende a infinito. Estas interactúan con fuerzas gravitacionales puramente *atractivas* que son, en el fondo, de tipo coulombiano. La exactitud de la que se habla aquí se refiere exclusivamente al caso no relativista. Consideremos un núcleo *puntual* con carga  $Ze$  colocado en el origen de coordenadas, rodeado por una nube electrónica esféricamente simétrica con densidad de carga negativa  $\rho(r)$ , tal que

$$\int d^3\mathbf{r} \rho(r) = N \quad (9.88)$$

será el número total de cargas  $-e$  en la nube. Si  $N = Z$  se trata de un *átomo neutro*, si  $N > Z$  de un *ion negativo* y si  $N < Z$  de un *ion positivo*. La energía total  $\mathcal{E}$  se compone de *i)* la energía cinética electrónica  $T$  y *ii)* la energía potencial núcleo-electrón  $V_{ne}$  y *iii)* la energía potencial electrón-electrón  $V_{ee}$ . Evidentemente, ésta será una funcional de  $\rho(r)$  y tiene la forma

$$\mathcal{E}[\rho(r)] = T + V_{ne} + V_{ee} \quad (9.89)$$

$$V_{ne} \equiv -e \int d^3\mathbf{r} \phi_n(r) \rho(r) \quad \phi_n(r) \equiv \frac{Ze}{r} \quad (9.90)$$

$$V_{ee} \equiv -\frac{e}{2} \int d^3\mathbf{r} \phi_e(r) \rho(r) \quad \phi_e(r) \equiv -e \int d^3\mathbf{r}' \frac{\rho(r')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (9.91)$$

$$T \equiv \int d^3\mathbf{r} \rho(r) t(r). \quad (9.92)$$

Aquí,  $\phi_n(r)$  es el potencial electrostático en el punto  $\mathbf{r}$  debido al núcleo puntual en el origen y  $\phi_e(r)$  el potencial debido a la nube electrónica. Además,  $t(r)$  es, por definición, la energía cinética por electrón en el punto  $\mathbf{r}$ . Thomas y Fermi *supusieron*, como hipótesis de trabajo, que

$$t(r) = C_2 \rho(r)^{2/3} \quad C_2 \equiv \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} \quad (9.93)$$

con analogía al resultado (9.18) obtenido para un *gas ideal* de fermiones con  $\nu = 2$  en tres dimensiones. Si aceptamos esta hipótesis, la energía total (9.70) se vuelve una funcional explícita en  $\rho(r)$  dada por

$$\begin{aligned} \mathcal{E}[\rho(r)] = & C_2 \int d^3\mathbf{r} \rho(r)^{5/3} - Ze^2 \int d^3\mathbf{r} \frac{\rho(r)}{r} \\ & + \frac{1}{2} e^2 \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{r}' \frac{\rho(r) \rho(r')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \equiv \bar{T} + \bar{V}. \end{aligned} \quad (9.94)$$

Se busca ahora una ecuación de Euler-Lagrange en  $\rho(r)$ , tal que  $\mathcal{E}[\rho(r)]$  sea (por lo menos) estacionaria, o extremal, ante variaciones funcionales en  $\rho(r)$ , con la variación sujeta a la condición

(9.69), donde  $N$  es una constante. (Esta extremal resulta siempre ser el mínimo absoluto). Es decir, introduciendo el multiplicador de Lagrange  $e\phi_0$ , tenemos

$$\frac{\delta}{\delta\rho(r'')} \left[ \mathcal{E}[\rho(r)] - e\phi_0 \int d^3\mathbf{r} \rho(r) \right] = 0. \quad (9.95)$$

Por analogía a (9.35), para calcular (9.73) usamos  $\delta\rho(r)/\delta\rho(r'') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ . Por consiguiente queda la ecuación

$$\frac{5}{3} C_2 \rho(r'')^{2/3} - \frac{Ze^2}{r''} + e^2 \int d^3\mathbf{r}' \frac{\rho(r')}{|\mathbf{r}'' - \mathbf{r}'|} + e\phi_0 = 0.$$

Notamos que el segundo y tercer términos no son más que  $-e\phi_n(r'')$  y  $-e\phi_e(r'')$ , respectivamente, y definimos el *potencial total*

$$\phi(r) \equiv \phi_n(r) + \phi_e(r). \quad (9.96)$$

Cambiando la variable  $\mathbf{r}''$  a  $\mathbf{r}$ , tenemos

$$\rho(r) = \frac{1}{3\pi^2\hbar^3} [2me(\phi(r) - \phi_0)]^{3/2}. \quad (9.97)$$

A esta ecuación añadiremos una segunda ecuación que eslabona  $\phi(r)$  con  $\rho(r)$ , y que es la ecuación de *Poisson* de la electrostática clásica

$$\nabla^2\phi(r) = 4\pi e\rho(r) \quad r \neq 0. \quad (9.98)$$

Combinando ahora (9.75) y (9.76), y reconociendo que por la simetría esférica y el hecho que  $\phi_0$  es constante, se tiene que  $\nabla^2\phi(r) = (1/r) d^2r[\phi(r) - \phi_0]/dr^2$ . Así llegamos a la *ecuación de Thomas-Fermi* para el potencial total  $\phi(r)$ , que es

$$\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r [\phi(r) - \phi_0] = \frac{4e(2me)^{3/2}}{3\pi\hbar^3} [\phi(r) - \phi_0]^{3/2} \quad (9.99)$$

Esta es una ecuación diferencial *no lineal*. Para obtener una solución, requeriremos de *dos* condiciones a la frontera que serán

$$\text{i)} \quad \phi(r) - \phi_0 \xrightarrow{r \rightarrow 0} \frac{Ze}{r} \quad (9.100)$$

$$\text{ii)} \quad \phi(r) = \frac{(Z - N)e}{r} \quad \text{para } r \geq r_0. \quad (9.101)$$

La condición (i) implica, por (9.75), que

$$\rho(r) \xrightarrow{r \rightarrow 0} \frac{\text{constante}}{r^{3/2}} \quad (9.102)$$

es decir, la densidad de carga electrónica diverge en el origen. En (ii) hemos definido un radio  $r_0$  a partir del cual la densidad de la nube se *anula*. Por el célebre teorema de Newton que afirma que el efecto de la nube esféricamente simétrica es como si *toda* su carga se colocase en el origen, el potencial total  $\phi(r)$  es la diferencia indicada. Así, por (9.75) y (9.79) podemos deducir el significado de

$$\phi_0 = \phi(r_0) = \frac{(Z - N)e}{r_0} \quad (9.103)$$

como el del potencial total en el *borde* de la nube electrónica. Observamos que la ecuación fundamental (9.77) es un tanto incómoda pues tendría que resolverse para cada valor de la pareja de enteros positivos  $(N, Z)$ . Puede deducirse una ecuación universal que no adolece de esta desventaja, introduciendo una longitud  $\alpha$  por averiguarse, tal que  $x = r/\alpha$  sea adimensional, y una función  $f(x)$ , también adimensional, definida por

$$\phi(r) - \phi_0 \equiv \frac{Ze}{r} f(x) \quad x \equiv \frac{r}{\alpha}. \quad (9.104)$$

Sustituyendo en (9.77) llegamos a

$$\sqrt{x} \frac{d^2 f(x)}{dx^2} = f^{3/2}(x)$$

$$\text{i)} \quad f(x) \xrightarrow{x \rightarrow 0} 1 \quad (9.105)$$

$$\text{ii)} \quad f(x) \xrightarrow{x \geq x_0} 0 \quad (9.106)$$

$$\alpha \equiv \frac{1}{2} \left( \frac{3}{4} \pi \right)^{2/3} \frac{a_0}{Z^{1/3}} \quad a_0 \equiv \frac{\hbar^2}{me^2}.$$

La primera es la ecuación universal de la teoría de Thomas-Fermi. Fue una de las primeras ecuaciones resueltas mediante computadora electrónica digital en 1931, por Bush y Caldwell.

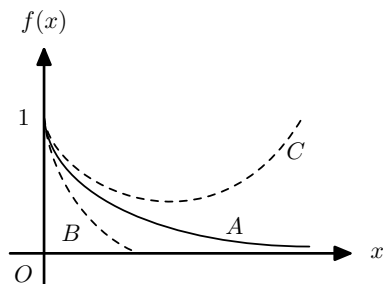


Figura 9.4

**Ejercicio 9.9.** *a)* Verificar (9.77) a partir de (9.73). *b)* Justificar (9.83), estableciendo en detalle el valor de la longitud allí indicado. ■

La figura 9.4 muestra tres tipos de solución numérica en las que (A)  $r_0 = \infty$  (átomos neutros), (B)  $r_0 < \infty$  (iones positivos  $Z > N$ ) y la nube tiene *soporte compacto* y (C) soluciones apropiadas para la descripción de un átomo ligado en un cristal. De la solución numérica se ha averiguado que, para  $N = Z$

$$f(x) \xrightarrow{x \ll 1} 1 - 1.58807x + \frac{4}{3}x^{3/2} + \dots \quad (9.107)$$

$$\xrightarrow{x \gg 1} \frac{144}{x^3} + \dots \quad (9.108)$$

Antes de calcular la energía total de Thomas-Fermi  $\mathcal{E}$  para átomos neutros en función de  $Z$ , estimamos que ésta será de la forma  $-Z \cdot Z/Z^{-1/3} = -Z^{7/3}$ , ya que tenemos  $Z$  electrones interactuando con  $Z$  cargas nucleares positivas, a distancias  $\simeq Z^{-1/3}$  por (9.83). La energía *por electrón*  $\mathcal{E}/Z$  entonces diverge, para  $Z \rightarrow \infty$ , a menos infinito como  $-Z^{4/3}$ . Es decir, *no existe* para el átomo neutro el límite termodinámico, consiste en una energía extensiva, proporcional al número de partículas, como se espera en la materia condensada (líquidos, sólidos, etcétera). Ocurre algo semejante para un sistema de  $N$  fermiones idénticos que interactúan por gravedad, en una estrella por ejemplo, donde la energía total diverge como  $-N^{7/3}$ . Para calcular  $\mathcal{E}(Z)$  en forma precisa usaremos el fuerte resultado de que el teorema del

virial (1.148) para un átomo polielectrónico *también es válido* en la aproximación de Thomas-Fermi. Si en (9.69) reemplazamos las coordenadas (cartesianas)  $(x, y, z)$  con unas escaladas  $(\lambda x, \lambda y, \lambda z) \equiv (\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$  con  $\lambda$  real, entonces

$$N = \int d^3\mathbf{r} \lambda^3 \rho(\lambda r) = \int d^3\bar{\mathbf{r}} \rho(\bar{r}). \quad (9.109)$$

Es decir, frente al citado *escalamiento*

$$\rho(r) \mapsto \lambda^3 \rho(\lambda r). \quad (9.110)$$

En consecuencia, (9.72) se vuelve

$$\mathcal{E} [\lambda^3 \rho(\lambda r)] = C_2 \lambda^2 \int d^3\mathbf{r} \lambda^3 \rho(\lambda r)^{5/3} - e^2 Z \lambda \int d^3\mathbf{r} \frac{\lambda^3 \rho(\lambda r)}{\lambda r} \quad (9.111)$$

$$+ \frac{e^2}{2} \lambda \int d^3r \int d^3\mathbf{r}' \lambda^6 \frac{\rho(\lambda r) \rho(\lambda r')}{|\lambda \mathbf{r} - \lambda \mathbf{r}'|} \quad (9.112)$$

$$\equiv \lambda^3 \bar{T} + \lambda \bar{V}. \quad (9.113)$$

Aquí  $\bar{T}$  y  $\bar{V}$  son la energía cinética y potencial promedio definidas en (9.72), tomando en cuenta que allí  $\mathbf{r}$  y  $\mathbf{r}'$  son variables *mudas*. Derivando (9.87) con respecto a  $\lambda$  y exigiendo que para  $\lambda = 1$  la derivada se anule, se llega a

$$2\bar{T} + \bar{V} = 0 \quad \mathcal{E} \equiv \bar{T} + \bar{V} = -2\bar{T} = \frac{1}{2} \bar{V} \quad (9.114)$$

que coincide con el resultado exacto (1.148). Por lo tanto, si  $D$  y  $F$  son constantes,

$$\mathcal{E} = -C_2 \int d^3\mathbf{r} \rho(r)^{5/3} \quad (9.115)$$

$$= -D \int d^3\mathbf{r} \phi^{5/2}(r) \quad (9.116)$$

$$= -F \int_0^\infty dx \frac{f^{5/2}(x)}{x^{1/2}} \quad (9.117)$$

$$= \frac{5}{7} F f'(0) \quad (9.118)$$

$$\simeq -0.768745 Z^{7/3} \frac{e^2}{a_0} \quad (9.119)$$

donde en la segunda igualdad especializamos al caso neutro ( $N = Z$ ,  $\phi_0 = 0$ ) y en la penúltima se usó el valor numérico de  $f'(0)$  en (9.84). Llegamos a esa igualdad por las siguientes consideraciones. Se tiene la integral

$$I \equiv \int_0^\infty dx \frac{f^{5/2}(x)}{x^{1/2}} = \int_0^\infty dx f f''$$

por (9.83). Integrando por partes

$$I = f f' \Big|_0^\infty - \int_0^\infty dx (f')^2 = -f'(0) - \int_0^\infty dx (f')^2. \quad (9.120)$$

Por otro lado, también

$$I \equiv \int_0^\infty \frac{dx}{\sqrt{x}} f^{5/2} = 2 f^{5/2}(x) \sqrt{x} \Big|_0^\infty - 5 \int_0^\infty dx \sqrt{x} f^{3/2} f'. \quad (9.121)$$

Como el término integrado se anula en la frontera y usando de nuevo (9.83), tenemos

$$I = -5 \int_0^\infty dx x \cdot f' f'' = \frac{5}{2} \int_0^\infty dx (f')^2. \quad (9.122)$$

Combinando ahora (9.90) y (9.91) el resultado es  $I = -5f'(0)/7$ .

**Ejercicio 9.10.** Verificar el resultado (9.89). ■

La energía de un átomo neutro de Thomas-Fermi (9.89) es de suma importancia pues Lieb y Simon (1974) demostraron que resulta exacta en el límite  $Z \rightarrow \infty$ . Es decir, coincide con el resultado de la mecánica cuántica no relativista en ese límite, que es el estado fundamental de la ecuación de Schrödinger. Además, se conjetura que (9.89) es el término dominante de una serie asintótica en potencias descendientes, empezando con 7, 6, 5, ..., de  $Z^{1/3}$ . Una deducción heurística de esta serie, a veces llamada la serie de Thomas-Fermi-Scott y Schwinger (TFSS), proviene de

despreciar la repulsión electrón-electrón en un átomo con electrones y  $Z$  cargas nucleares positivas. Por la fórmula de Bohr para un átomo hidrogenoide, la energía total será

$$\mathcal{E}(Z) = \sum_{n=1}^N 2n^2 \left( -\frac{Z^2}{2n^2} \right) = -Z^2 N \quad \text{en unidades de } \frac{e^2}{a_0}. \quad (9.123)$$

donde  $2n^2$  es la degeneración de la  $n$ -ésima capa atómica y hay, digamos,  $N$  capas totalmente llenas. Por esto último también tendremos la relación

$$Z = \sum_{n=1}^N 2n^2 = \frac{1}{3} N(N+1)(2N+1) = \frac{2}{3} N^3 + N^2 + \frac{1}{3} N. \quad (9.124)$$

Usando el desarrollo binomial para  $N \gg 1$

$$Z^{-1/3} = \left( \frac{2N^3}{3} \right)^{-1/3} \left[ 1 + \frac{3}{2N} + \frac{1}{2N^2} \right]^{-1/3} \quad (9.125)$$

$$\simeq \left( \frac{3}{2} \right)^{1/3} \frac{1}{N} \left[ 1 - \frac{1}{2N} + \frac{1}{3N} - \dots \right] \quad (9.126)$$

e invirtiendo la serie, para  $Z \gg 1$  tenemos,

$$\frac{1}{N} \simeq \frac{a_1}{Z^{1/3}} \left[ 1 + \frac{a_2}{Z^{1/3}} + \frac{a_3}{Z^{2/3}} + \dots \right] \quad (9.127)$$

$$N \simeq \frac{Z^{1/3}}{a_1} \left[ 1 + \frac{\alpha}{Z^{1/3}} + \frac{\beta}{Z^{2/3}} + \dots \right] \quad (9.128)$$

donde  $a_1, a_2, a_3, \dots$  y  $\alpha, \beta, \dots$  son constantes que se pueden determinar a partir de (9.94). Sustituyendo en (9.92), queda finalmente

$$\mathcal{E}(Z) \simeq -1.1447 Z^{7/3} + \frac{1}{2} Z^2 - 0.0728 Z^{5/3} + \dots \quad \text{para } Z \gg 1. \quad (9.129)$$

Este resultado heurístico se aproxima al exacto, que sí toman en cuenta las repulsiones electrón-electrón (serie TFSS)

$$\mathcal{E}(Z) = -0.768745 Z^{7/3} + \frac{1}{2} Z^2 - 0.2699 Z^{5/3} + \dots \quad \text{para } Z \gg 1 \quad (9.130)$$



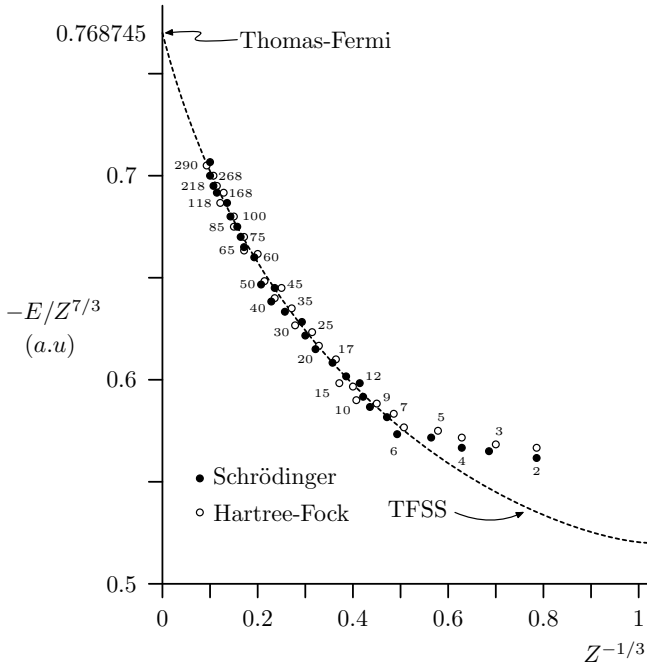


Figura 9.5

obtenido por Plindov y Dimitrieva (1978) y por Schwinger (1980 y 1981). La figura 9.5 compara el resultado de esta serie con las energías empíricas de los átomos neutros (tomadas como las de HF para  $Z > 17$ , donde el error con respecto a las energías de Schrödinger sería despreciable a la gráfica). El error máximo es aproximadamente de 7% y ocurre para  $Z$  menores (Aguilera-Navarro *et al.*, 1982). Entre los principales defectos de la teoría de Thomas-Fermi está la predicción que un cúmulo de átomos *no puede ligarse* para formar una molécula [teorema de Teller (1962), véase Balazs (1967)].

**Ejercicio 9.11.** Verificar (9.96) en base a (9.92) y (9.93). ■

## 9.6. Colapso gravitatorio

Por último, esbochemos el colapso inevitable de la materia en el límite  $N \rightarrow \infty$  debido a la gravitación, que produce una energía total proporcional a  $-N^3$  para bosones y a  $-N^{7/3}$  para fermiones. La energía total será un equilibrio entre la energía potencial  $\sim -GN^2/R$  y la cinética  $\sim N/(\Delta x)^2$ , donde  $R$  es el tamaño global del sistema y  $\Delta x$  es una dimensión lineal en que puede moverse cada partícula. Esta es  $\sim R$  para *bosones* pero  $(\Delta x)^3 \sim R^3/N$  para *fermiones*, debido a que el principio de exclusión de Pauli impide que se sobrepongan las partículas. Sustituyendo, tenemos entonces

$$E(R) = \begin{cases} N/R^2 - GN^2/R & \text{bosones} \\ N^{5/3}/R^2 - GN^2/R & \text{fermiones.} \end{cases} \quad (9.131)$$

Minimizando en  $R$  encontramos que esto ocurre para

$$R_0 = \begin{cases} 2/GN & \text{bosones} \\ 2/GN^{1/3} & \text{fermiones} \end{cases} \quad (9.132)$$

lo que deja

$$E(R_0) = \begin{cases} -(\frac{1}{2}G)^2 N^3 & \text{bosones} \\ -(\frac{1}{2}G)^2 N^{7/3} & \text{fermiones.} \end{cases} \quad (9.133)$$

En ambos casos la energía por partícula diverge a  $-\infty$  cuando  $N \rightarrow \infty$ .

**Ejercicio 9.12.** Demostrar que los resultados son aún más catastróficos en el caso relativista, cuando la energía cinética es  $\sim p \sim (\Delta x)^{-1}$ . ■

## APÉNDICES

# A

## FUNCIÓN GAMA

Damos dos definiciones de la función gama  $\Gamma(z)$ , ambas debidas a Euler, y mostraremos abajo su equivalencia. La primera definición es

$$\Gamma(z) \equiv \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdots n}{z(z+1)(z+2) \cdots (z+n)} n^z. \quad (\text{A.1})$$

Esta función es analítica en todo el plano complejo y tiene polos simples en los puntos  $z = 0, -1, -2, \dots$ . De aquí se sigue la propiedad fundamental:

$$\Gamma(z+1) = z\Gamma(z). \quad (\text{A.2})$$

En particular,  $\Gamma(1) = 1 = \Gamma(2)$ ; luego  $\Gamma(3) = 2\Gamma(2) = 2$ . En general

$$\Gamma(n) = 1 \cdot 2 \cdots (n-1) = (n-1)! \quad \text{para } n \text{ entero.} \quad (\text{A.3})$$

Notemos que  $0! = 1$ .

La segunda definición es la representación integral

$$\Gamma(z) \equiv \int_0^\infty dt e^{-t} t^{z-1} \quad \text{Re } z > 0. \quad (\text{A.4})$$

De aquí pueden establecerse las siguientes propiedades

$$\Gamma(z) \Gamma(1-z) = \frac{\pi}{\sin z\pi} \quad (\text{A.5})$$

$$\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi} \quad (\text{A.6})$$

$$\Gamma(2z) = 2^{2z-1} \pi^{-1/2} \Gamma(z) \Gamma(z+1/2) \quad (\text{A.7})$$

siendo la última identidad es la *fórmula de duplicación*. Si  $z$  es un semientero negativo, (A.2) nos permite evaluar

$$\Gamma(-1/2) = \frac{\Gamma(1/2)}{-1/2} = -2\sqrt{\pi} \quad (\text{A.8})$$

$$\Gamma(-3/2) = \frac{\Gamma(-1/2)}{-3/2} = \frac{4}{3}\sqrt{\pi} \quad \dots \quad (\text{A.9})$$

donde se usó (A.6).

La *equivalencia* entre (A.1) y (A.4) se obtiene de la siguiente manera. Sea

$$F(z, n) \equiv \int_0^n dt \left(1 - \frac{t}{n}\right)^n t^{z-1} \quad n = 1, 2, \dots$$

En consecuencia

$$F(z, \infty) \equiv \lim_{n \rightarrow \infty} F(z, n) = \int_0^\infty dt e^{-t} t^{z-1} = \Gamma(z)$$

donde usamos la definición

$$e^{-t} \equiv \lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{t}{n}\right)^n. \quad (\text{A.10})$$

Por otro lado, si  $u \equiv t/n$ ,

$$\begin{aligned} F(z, n) &= n^z \int_0^1 du (1-u)^n u^{-1} \\ &= n^z \left\{ (1-u)^n \frac{u^z}{z} \Big|_0^1 + \frac{n}{z} \int_0^1 du (1-u)^{n-1} u^z \right\} \\ &= n^z \frac{n(n-1) \cdots 1}{z(z+1)(z+2) \cdots (z+n-1)} \int_0^1 du u^{z+n-1} \end{aligned}$$

donde se integró por partes  $n$  veces. Sin embargo, el miembro derecho no es más que la expresión (A.1) antes de tomar el límite y por lo tanto (A.1) y (A.4) son equivalentes.

Otra representación integral de  $\Gamma(z)$  de la forma (A.4) y que se puede obtener a partir de ésta es la llamada *función beta*

$$B(p, q) \equiv \int_0^1 dt t^{p-1} (1-t)^{q-1} = \frac{\Gamma(p)\Gamma(q)}{\Gamma(p+q)}. \quad (\text{A.11})$$

Por último, mencionaremos la *aproximación de Stirling*, válida para  $|z| \gg 1$  y  $|\arg z| < \pi$ :

$$\begin{aligned} \ln \Gamma(z+1) &\equiv \ln z! \\ &\simeq z \ln z - z + \frac{1}{2} \ln 2\pi z + \frac{B_2}{2z} + \dots \\ &\quad + \frac{B_{2n}}{2n(2n-1)z^{2n-1}} + \dots \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

Aquí  $B_{2n}$  son los Bernoulli números de dados por

$$B_{2n} \equiv \frac{(-1)^{n-1} 2(2n)!}{(2\pi)^{2n}} \sum_{p=1}^{\infty} p^{-2n} \quad n = 1, 2, \dots, \quad (\text{A.13})$$

$$B_0 = 1 \quad B_2 = \frac{1}{6} \quad B_4 = -\frac{1}{30}, \dots$$

Con la prueba de convergencia del cociente de Cauchy vemos que la serie infinita (A.11) *diverge* para toda  $|1/z| \geq 0$ , dado que los coeficientes (A.12) aumentan sin límite cuando  $n \rightarrow \infty$ ; sin embargo, la serie es una *serie asintótica* y por lo tanto, es de gran utilidad para representar el valor del miembro izquierdo  $\ln z!$  siempre y cuando se trunque adecuadamente.



## B

### FUNCIÓN HIPERGEOMÉTRICA

Consideremos la *serie binomial*

$$(1+z)^\alpha = \sum_{s=0}^{\infty} \binom{\alpha}{s} z^s \quad \binom{\alpha}{s} \equiv \frac{\alpha!}{(\alpha-s)!s!} \quad |z| < 1. \quad (\text{B.1})$$

Es un polinomio de orden  $\alpha$  si  $\alpha$  es entero positivo y una serie infinita si no lo es. La condición de convergencia viene de la prueba del cociente de Cauchy aplicada al término  $u_s$ , o sea

$$\lim_{s \rightarrow \infty} \left| \frac{u_{s+1}}{u_s} \right| = \lim_{s \rightarrow \infty} \left| \frac{\alpha-s}{s+1} z \right| = |z| < 1.$$

Como caso especial tenemos la *serie geométrica*, cuando  $\alpha = -1$

$$\frac{1}{1-x} = 1 + x + x^2 + \dots \quad |x| < 1 \quad (\text{B.2})$$

y, generalizándola se define la *serie hipergeométrica*

$$\begin{aligned} F(a, b; c; x) &\equiv 1 + \frac{ab}{c}x + \frac{a(a+1)b(b+1)}{1 \cdot 2c(c+1)}x^2 + \dots \\ &= \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(a)\Gamma(b)} \sum_{s=0}^{\infty} \frac{\Gamma(a+s)\Gamma(b+s)}{\Gamma(c+s)} \frac{x^s}{s!} \quad |x| < 1 \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

donde  $c \neq 0, -1, -2, \dots$ . La serie, en general infinita, se reduce a un polinomio de orden  $n$  si  $a$  o  $b$  valen  $-n$ , es decir si son *enteros negativos*. La ecuación (B.3) satisface la ecuación diferencial

$$x(1-x)y''(x) + [c - (1+a+b)x]y'(x) - aby(x) = 0 \quad (\text{B.5})$$



como se comprueba por sustitución directa. También por este método puede verificarse que una *segunda* solución independiente de (B.4) es

$$x^{1-c}F(a-c+1, b-c+1; 2-c; x) \quad c \neq 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (\text{B.6})$$

Es posible continuar  $F(a, b; c; x)$  analíticamente más allá de  $x = 1$  y establecer el comportamiento asintótico

$$F(a, b; c; x) \xrightarrow{|x| \gg 1} \frac{\Gamma(c) \Gamma(b-a)}{\Gamma(b) \Gamma(c-a)} (-x)^{-a} = \frac{\Gamma(c) \Gamma(a-b)}{\Gamma(a) \Gamma(c-b)} (-x)^{-b}. \quad (\text{B.7})$$

Por otro lado, la función  $F(a, b; c; x/b)$ , por (B.4), resolverá la ecuación diferencial

$$x \left(1 - \frac{x}{b}\right) y''(x) + \left[c - \left(1 + \frac{a+1}{b}\right)x\right] y'(x) - ay(x) = 0.$$

El límite  $b \rightarrow \infty$  de esta ecuación es la llamada *ecuación de Kummer*,

$$xy''(x) + (c-x)y'(x) - ay(x) = 0 \quad (\text{B.8})$$

cuya solución será

$$\begin{aligned} \lim_{b \rightarrow \infty} F(a, b; c; x/b) &\equiv_1 F_1(a; c; x) \equiv M(a, c; x) \\ &= \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(a)} \sum_{s=0}^{\infty} \frac{\Gamma(a+s)}{\Gamma(c+s)} \frac{x^s}{s!} \quad c \neq 0, -1, -2, \dots \quad x < \infty. \end{aligned}$$

Aquí se usó la aproximación de Stirling (A.11) para establecer que

$$\lim_{b \rightarrow \infty} \frac{\Gamma(b+s)}{\Gamma(b)b^s} = 1. \quad (\text{B.9})$$

La función (B.8) es la *función hipergeométrica confluyente*. La serie converge para toda  $x < \infty$ , como puede verse por la prueba del cociente. También es evidente que se reduce a un *polinomio* de orden  $n$  si  $a = -n$  ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ). Una segunda solución independiente de (B.7) será, siguiendo (B.5),

$$x^{1-c}M(a-c+1, 2-c; x), \quad c \neq 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (\text{B.10})$$

Usando (B.9) en la suma de la (B.8) *tres* veces, una para cada  $\Gamma$  incluyendo la  $s! = \Gamma(s+1) \simeq \Gamma(s)$ , deducimos fácilmente la forma asintótica

$$M(a, c; x) \xrightarrow{x \gg 1} \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(a)} x^{a-c} e^x. \quad (\text{B.11})$$

Por último, damos algunos *casos especiales* que se reducen a funciones sencillas

$$\begin{aligned} F(a, b; b; x) &= (1-x)^{-a} \\ F(1, 1; 2; x) &= -\frac{\ln(1+x)}{x} \\ M(-2, 1; x) &= 1 - 2x + \frac{1}{2}x^2 \\ M(a, a; x) &= e^x. \end{aligned} \quad (\text{B.12})$$



## C

### POLINOMIOS DE LEGENDRE

Los polinomios de Legendre  $P_n(\cos \theta)$ ,  $n = 0, 1, 2, \dots$ , surgen, por ejemplo, en electrostática al expresar el potencial debido a una carga, *pero referido a un punto distinto* a la ubicación de la misma (ver figura C.1).

El potencial en el punto  $P$  debido a la carga  $q$  ubicada sobre el eje  $z$  a una distancia  $a$  del origen será, por la ley de los cosenos y para  $r > a$ ,

$$\begin{aligned} \phi &= \frac{q}{r_1} = \frac{q}{\sqrt{r^2 + a^2 - 2ar \cos \theta}} \\ &= \frac{q}{r} \frac{1}{\sqrt{1 + (a/r)^2 - 2(a/r) \cos \theta}} \\ &\equiv \frac{q}{r} \sum_{n=0}^{\infty} P_n(\cos \theta) \left( \frac{a}{r} \right)^n. \end{aligned} \quad (\text{C.1})$$

Es decir, estamos considerando una función  $g(t, x)$  llamada *generatriz* o *función generadora* definida por

$$g(t, x) \equiv \frac{1}{\sqrt{1 - 2xt + t^2}} = \sum_{n=0}^{\infty} P_n(x) t^n \quad |t| < 1 \quad (\text{C.2})$$

en la que se realizan los dos desarrollos binomiales sucesivos

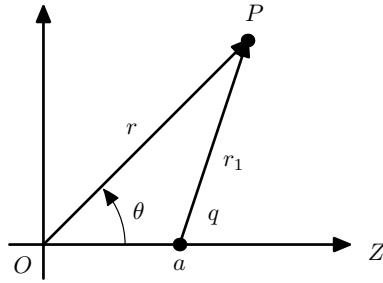


Figura C.1

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{\sqrt{1-2xt+t^2}} &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(2n)!}{2^{2n}(n!)^2} (2xt - t^2)^n \\
 &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(2n)!}{2^{2n}(n!)^2} (2xt)^n \\
 &\quad \times \sum_{k=0}^n (-1)^k \frac{n!}{k!(n-k)!} \left(\frac{t}{2x}\right)^k \\
 &= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{[n/2]} (-1)^k \frac{(2n-2k)! (2x)^{n-2k} t^n}{2^{2n-2k} k! (n-k)! (n-2k)!}.
 \end{aligned} \tag{C.3}$$

En el último paso se reordenó la suma, siendo  $[n/2]$  el entero más próximo a  $n/2$  por debajo. Comparando (C.2) y (C.3) se tiene la fórmula explícita

$$P_n(x) = \sum_{k=0}^{[n/2]} (-1)^k \frac{(2n-2k)!}{2^n k! (n-k)! (n-2k)!} x^{n-2k} \tag{C.4}$$

que evidentemente representa un polinomio de orden  $n$  en  $x$ , y que además satisface

$$P_n(-x) = (-1)^n P_n(x). \tag{C.5}$$

Derivando (A.2) *con respecto a t* se tiene la identidad

$$\frac{\partial g(t, x)}{\partial t} = \frac{x - t}{(1 - 2xt + t^2)^{3/2}} = \sum_{n=0}^{\infty} n P_n(x) t^{n-1}. \quad (C.6)$$

Al sustituir aquí (C.2), puede establecerse la relación de recurrencia de tres polinomios sucesivos

$$(2n + 1)xP_n(x) = (n + 1)P_{n+1}(x) + nP_{n-1}(x) \quad n = 1, 2, \dots, \quad (C.7)$$

con la cual, dado que de (C.4)  $P_0(x) = 1$  y  $P_1(x) = x$ , se genera fácilmente la lista completa de polinomios

$$P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1) \quad P_3(x) = \frac{1}{2}(5x^3 - 3x) \quad \dots \quad (C.8)$$

Notamos además de (C.2) con  $x = \pm 1$ , que

$$\frac{1}{\sqrt{1 \mp 2t + t^2}} = \frac{1}{1 \mp t} = \sum_{n=0}^{\infty} (\pm)^n t^n$$

de modo que, comparando con (C.2)

$$P_n(1) = 1 \quad P_n(-1) = (-1)^n. \quad (C.9)$$

Derivando (C.2) ahora *con respecto a x* tenemos

$$\frac{\partial g(t, x)}{\partial x} = \frac{t}{(1 - 2xt + t^2)^{3/2}} = \sum_{n=0}^{\infty} P'_n(x) t^n \quad (C.10)$$

o, directamente, igualando a cero el coeficiente de cada potencia en  $t$ ,

$$P'_{n+1}(x) + P'_{n-1}(x) = 2xP'_n(x) + P_n(x). \quad (C.11)$$

Prosiguiendo así, se establece que los polinomios  $P_n(x)$  satisfacen la ecuación diferencial de segundo orden

$$(1 - x^2)P''_n(x) - 2xP'_n(x) + n(n + 1)P_n(x) = 0 \quad (C.12)$$

llamada la *ecuación de Legendre*, y que aparece en la (4.50) con  $m = 0$ .



## D

### FUNCIONES DE BESSEL

Partimos de la función generatriz

$$g(x, t) \equiv \exp \left[ \frac{x}{2} \left( t - \frac{1}{t} \right) \right] \equiv \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n(x) t^n. \quad (D.1)$$

El coeficiente  $J_n(x)$  en la serie de Taylor en  $t$  se llama *función de Bessel* de orden (entero)  $n$ . Desarrollando los exponenciales

$$\begin{aligned} e^{xt/2} e^{-x/2t} &= \sum_{r=0}^{\infty} \left( \frac{x}{2} \right)^r \frac{t^r}{r!} \sum_{s=0}^{\infty} (-1)^s \left( \frac{x}{2} \right)^s \frac{t^{-s}}{s!} \\ &= \sum_{n=-\infty}^{\infty} \sum_{s=0}^{\infty} \left( \frac{x}{2} \right)^{n+2s} \frac{(-1)^s}{(n+s)! s!} t^n \end{aligned} \quad (D.2)$$

donde para llegar a la última expresión hicimos  $r = n + s$ . Comparando (D.2) con (D.1), se tiene la definición de la función de Bessel como la serie infinita

$$J_n(x) = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{(-1)^s}{s! (n+s)!} \left( \frac{x}{2} \right)^{n+2s} \xrightarrow{x \rightarrow 0} \frac{x^n}{2^n n!}. \quad (D.3)$$

Notamos que (D.3) define  $J_n(x)$ , para  $n$  entera, pero

$$J_{-n}(x) = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{(-1)^s}{s! (s-n)!} \left( \frac{x}{2} \right)^{2s-n} = \sum_{s=n}^{\infty} \frac{(-1)^s}{s! (s-n)!} \left( \frac{x}{2} \right)^{2s-n} \quad (D.4)$$

ya que  $1/(s-n)! = 0$  para  $s = 0, 1, \dots, n-1$ . Llamando  $s = n+t$  en la última suma, se tiene

$$J_{-n}(x) = \sum_{t=0}^{\infty} \frac{(-1)^{n+t}}{(n+t)! t!} \left( \frac{x}{2} \right)^{n+2t} = (-1)^n J_n(x) \quad (D.5)$$



de modo que si  $n$  es entera,  $J_{-n}$  y  $J_n$  *no* son independientes.

Derivando (D.1) con respecto a  $t$  tenemos

$$\frac{\partial g(x, t)}{\partial t} = \frac{1}{2}x \left(1 + \frac{1}{t^2}\right) \exp \left[ \frac{x}{2} \left(t - \frac{1}{t}\right) \right] = \sum_{n=-\infty}^{\infty} n J_n(x) t^{n-1}. \quad (D.6)$$

Sustituyendo (D.1) e igualando a cero los coeficientes de  $t^{n-1}$ , queda la relación de recurrencia

$$J_{n-1}(x) + J_{n+1}(x) = \frac{2n}{x} J_n(x). \quad (D.7)$$

Por otro lado, derivando (D.1) con respecto a  $x$

$$\frac{\partial g(x, t)}{\partial x} = \frac{1}{2} \left(t - \frac{1}{t}\right) \exp \left[ \frac{x}{2} \left(t - \frac{1}{t}\right) \right] = \sum_{n=-\infty}^{\infty} J'_n(x) t^n. \quad (D.8)$$

Sustituyendo aquí (D.1), llegamos a

$$J_{n-1}(x) - J_{n+1}(x) = 2J'_n(x). \quad (D.9)$$

Sumando (D.7) y (D.9), tenemos

$$J_{n-1}(x) - \frac{n}{x} J_n(x) = J'_n(x). \quad (D.10)$$

Si  $\mathcal{Z}_\nu(x)$  es una función que satisface las relaciones (D.7), (D.9) y (D.10) con  $\nu$  no necesariamente entera ni la función necesariamente dada por la serie (D.3), establecemos que ésta función satisface la *ecuación diferencial de Bessel* (de segundo orden):

$$x^2 \mathcal{Z}_\nu''(x) + x \mathcal{Z}_\nu'(x) + (x^2 - \nu^2) \mathcal{Z}_\nu(x) = 0. \quad (D.11)$$

## E

### FUNCIÓN DE AIRY

La ecuación diferencial de Airy es

$$\eta''(\xi) - \xi\eta(\xi) = 0. \quad (\text{E.1})$$

Tiene dos soluciones linealmente independientes  $Ai(\xi)$  y  $B(\xi)$ , llamadas la primera y la segunda *función de Airy*. Como  $B(\xi)$  diverge para  $\xi \rightarrow \infty$ , sólo nos concierne la primera solución. Esta se encuentra fácilmente de la transformada de Fourier  $f(k)$  como sigue. Sea

$$\eta(\xi) \equiv \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk f(k) e^{ik\xi}. \quad (\text{E.2})$$

Al sustituir en (E.1) tenemos

$$\int_{-\infty}^{\infty} dk f(k) \left( -k^2 + i \frac{\partial}{\partial k} \right) e^{ik\xi} = 0. \quad (\text{E.3})$$

Por inspección, el operador entre paréntesis es hermitiano; de modo que  $\int dk [\{i \frac{\partial}{\partial k} - k^2\} f^*(k)]^* e^{ik\xi} = 0$  y por tanto

$$\left[ \left( i \frac{\partial}{\partial k} - k^2 \right) f^*(k) \right]^* = 0 \quad f(k) \equiv e^{ik^3/3}. \quad (\text{E.4})$$

Por último, sustituyendo esto en (E.2) obtenemos,

$$\eta(\xi) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} dk \cos \left( k\xi + \frac{k^3}{3} \right) \equiv Ai(\xi). \quad (\text{E.5})$$

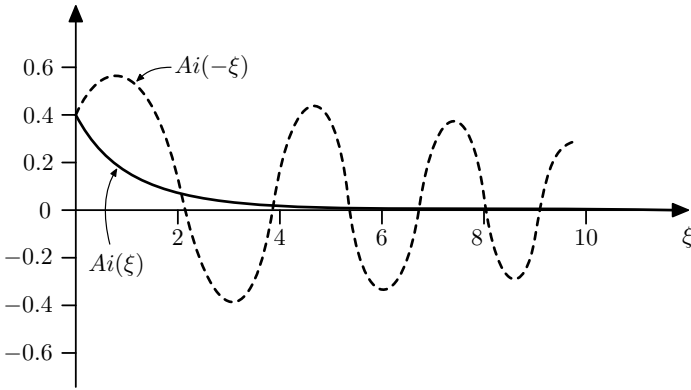


Figura E.1

La función  $Ai(\xi)$  para  $\xi < 0$  y  $\xi > 0$  tiene las siguientes representaciones

$$Ai(\xi) = \begin{cases} \frac{\sqrt{\xi}}{3} \left[ J_{1/3} \left( \frac{2}{3}[-\xi]^{3/2} \right) + J_{-1/3} \left( \frac{2}{3}[-\xi]^{3/2} \right) \right] & \xi < 0 \\ \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{\xi}{3}} K_{1/3} \left( \frac{2}{3}\xi^{3/2} \right) & \xi > 0 \end{cases} \quad (E.6)$$

donde  $J_{\pm 1/3}$  son las funciones de Bessel de orden  $\pm 1/3$  y  $K_{1/3}$  es la llamada función de Bessel hiperbólica

$$K_\nu(z) \equiv \frac{1}{2} \pi \csc \nu \pi \left[ i^\nu J_{-\nu}(iz) - i^{-\nu} J_\nu(iz) \right]. \quad (E.7)$$

Usando (5.11), (5.14) y (5.10) podemos deducir de (E.6) y (E.7) que

$$Ai(0) \simeq 0.355$$

$$Ai(\xi) \xrightarrow{\xi \gg 1} \frac{e^{-2\xi^{3/2}/3}}{2\sqrt{\pi} \xi^{1/4}} \quad (E.8)$$

$$Ai(\xi) \xrightarrow{-\xi \gg 1} \frac{\sin \left[ \frac{2}{3}(-\xi)^{3/2} + \frac{1}{4}\pi \right]}{(-\xi)^{1/4}\pi}. \quad (E.9)$$

La función  $Ai(\xi)$  tiene sus primeros ceros en  $\simeq -2.3381, -4.0879, -5.5206, -6.7867, \dots$ . Aquí se aprecia el comportamiento osci-

latorio (pero no periódico) para  $\xi < 0$  y el exponencialmente decreciente para  $\xi > 0$  (ver figura E.1). La rapidez de este decaimiento, sin embargo, es *intermedio* entre el asociado a una función de onda cuántica en un pozo rectangular,  $e^{-c\xi}$ , y el de las funciones de oscilador armónico,  $e^{-c\xi^2}$ .



## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Abramowitz, M. y Stegun, I., *Handbook of Mathematical Functions* Dover, NY, 1968).
- [2] Adair, R.K., *Phys. Rev.* **94**, 737 (1954). *Nuclear Potential Well Depth*.
- [3] Aguilera-Navarro, V.C., de Llano, M., Verardi, S.L.L. y Rojo, O., *J. Chem. Phys.* **77**, 6131 (1982). *Thomas-Fermi-Scott-Schwinger Expansion and Atomic Binding Energies*.
- [4] Arfken, G., *Mathematical Methods for Physicists* (Academic Press, NY, 1985).
- [5] Balazs, N., *Phys. Rev.* **156**, 42 (1967). *Formation of stable molecules within the statistical theory of atoms*.
- [6] Ceperley, D.M. y Kalos, M.H. en *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*, Ed. K. Binder (Springer-Verlag, Berlín, 1979).
- [7] Cushing, J.T., *Applied Analytical Mathematics for Physical Scientists* (Wiley, NY, 1975).
- [8] Erdelyi, A., *Higher Transcendental Functions* (McGraw-Hill, NY, 1955).
- [9] Dalgarno, A. y Lewis, J.T., *Proc. Roy. Soc.* **A233**, 70 (1955).
- [10] Ford, K.W. y Bohm, D., *Phys. Rev.* **79**, 745 (1950). *Nuclear size resonances*.

- [11] Galindo, A. y Pascual, P. *Mecánica Cuántica* (Alhambra, 1978).
- [12] Green, A.E.S. y Lee, K. *Phys. Rev.* **99**, 772 (1955). *Energy eigenvalues for a spherical well with an exponentially diffused boundary.*
- [13] Langer, R.E., *Phys. Rev.* **51**, 669 (1937).
- [14] Lieb, E.H. y Simon, B., *Adv. Math.* **23**, 22 (1977). *The Thomas-Fermi theory of atoms, molecules and solids.*
- [15] de Llano, M. y Plastino, A. *Phys. Rev.* **A13**, 1633 (1976). *Hartree-Fock in the thermodynamic limit.*
- [16] Noyes, H.P., *Phys. Rev.* **130**, 2025 (1963). *Neutron-proton scattering below 20 MeV.*
- [17] Noyes, H.P. *Phys. Rev. Lett.* **12**, 171 (1964). *Determination of the proton-proton  $^1S_0$  shape parameter.*
- [18] Plindov, G.I. y Dimitrieva, I.K. *Phys. Rev. Lett.* **64A**, 348 (1978). *Notes on the nonrelativistic binding energy for neutral atoms.*
- [19] Schwinger, J., *Phys. Rev.* **A22**, 1827 (1980). *Thomas-Fermi model: the leading correction*; *Phys. Rev.* **A24**, 2353 (1981). *Thomas-Fermi model: the second correction.*
- [20] Simon, B. *Ann. Phys.* **58**, 76 (1970). *Coupling constant analyticity for the anharmonic oscillator.*
- [21] Von Wetch, *Simposio de Oaxtepec sobre Física Nuclear (1983).*

### **Mecánica cuántica**

editado por la Facultad de Ciencias de la  
Universidad Nacional Autónoma de México  
se terminó de imprimir el 15 de febrero de 2015  
en los talleres de Gráfica Premier, S. A. de C. V.  
5 de febrero 2309. Col. San Jerónimo Chicahualco.  
Meteppec, Estado de México, C.P. 52170.

En su composición se empleó tipo  
Computer Modern  
de 11,10:12 y 8:10 puntos de pica.  
Está impreso en papel Cultural de 90 gramos.

Se tiraron 500 ejemplares.