

Notas de Clase
sobre
Mecánica Cuántica

Guillermo Zampieri

Centro Atómico Bariloche e Instituto Balseiro

30 de julio de 2013

Se presentan los principales elementos de la Mecánica Cuántica teniendo como referencia un sistema compuesto por una partícula de masa m moviéndose en un potencial $V(\vec{r})$. Al final se incluye una generalización al caso de dos o más partículas y un apéndice donde se analizan 4 casos de interés.

1) Función de onda

Al tiempo t_0 toda la información sobre el sistema está contenida en una función de la coordenada, generalmente compleja, que llamaremos función de onda: $\Psi(\vec{r}, t_0)$.

En particular $|\Psi(\vec{r}, t_0)|^2$ es la probabilidad de encontrar la partícula en el punto \vec{r} (más precisamente en el elemento de volumen dV alrededor de \vec{r}) [1].

2) Ecuación de Schrödinger

Si conocemos la función de onda al tiempo t_0 podemos conocerla a cualquier tiempo t , y con ella toda la información sobre el sistema a ese tiempo, resolviendo la ecuación de Schrödinger:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \widehat{H} \Psi(\vec{r}, t) \quad (1)$$

donde $\widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r})$ se llama hamiltoniano del sistema. Notar que el sistema particular en estudio aparece a través del potencial $V(\vec{r})$, y que el problema particular en estudio en este potencial aparece a través de la condición inicial $\Psi(\vec{r}, t_0)$, cuyo conocimiento es necesario para resolver la ecuación de diferencial.

3) Medición de una magnitud dinámica

Por magnitud dinámica entendemos una magnitud física que depende de la evolución de la partícula, como la velocidad, el impulso, la energía, el momento angular, etc.; no entran en esta categoría magnitudes como la carga o la masa, que son características inmutables de la partícula, no afectadas por la evolución de la misma.

Una diferencia esencial entre la Mecánica Clásica y la Mecánica Cuántica es que la primera es determinística y la segunda no.

En Mecánica Clásica si conocemos el potencial más la posición y velocidad de la partícula a un tiempo t_0 , la segunda ley de Newton nos permite conocer con absoluta certeza toda la evolución de la partícula tanto anterior como posterior al tiempo t_0 . En base a ello se puede decir que en Mecánica Clásica se puede predecir con absoluta certeza el resultado de la medición de cualquier magnitud dinámica.

¹Por esta relación directa con la probabilidad la función de onda es a veces llamada también amplitud de probabilidad.

En Mecánica Cuántica, en cambio, sólo es posible predecir la probabilidad de obtener un tal resultado en esa medición. Veremos más adelante que en Mecánica Cuántica no tiene sentido realizar dos mediciones sobre el mismo sistema, por lo que probabilidad debe entenderse en el siguiente sentido: Se preparan N sistemas idénticos al tiempo t_0 y a un tiempo t posterior se mide la magnitud \mathbf{f} en cada uno de ellos. En Mecánica Clásica se obtendría exactamente el mismo valor en todas las mediciones, en Mecánica Cuántica, en cambio, la medición de \mathbf{f} en los N sistemas da en principio resultados diferentes (sorprendente si se piensa que los N sistemas fueron preparados en forma totalmente idéntica!). En consonancia con esta característica de un sistema cuántico, la función de onda $\Psi(\vec{r}, t)$ predice sólo la probabilidad de obtener un dado resultado, $P(f)$, equivalente a la frecuencia con que aparecerá el resultado f en las N mediciones. En particular el valor medio de la distribución $P(f)$ se calcula de la siguiente manera. A cada magnitud física se le asigna un operador:

$$\begin{array}{cccccc} \vec{v} & \vec{p} & E & \vec{l} & \dots & \\ \frac{-i\hbar}{m} \vec{\nabla} & -i\hbar \vec{\nabla} & \widehat{H} & \vec{r} \times (-i\hbar \vec{\nabla}) & \dots & \end{array}$$

y el valor medio resulta de la siguiente integral:

$$\langle f(t) \rangle = \int d^3r \Psi^*(\vec{r}, t) \widehat{f} \Psi(\vec{r}, t) \quad (2)$$

Evidentemente de esta misma manera se pueden calcular también los valores medios del cuadrado, cubo, etc. de \mathbf{f} , y con ellos caracterizar completamente la distribución de probabilidades $P(f)$, aunque se verá más adelante que hay otros caminos más económicos para obtener esta información.

En algunos casos la distribución de probabilidades es uniformemente cero excepto para un valor de la magnitud \mathbf{f} ; esto significa que en todos los N sistemas se medirá exactamente el mismo valor y por lo tanto que hay total certeza sobre el valor de la magnitud. En estos casos se dice que la magnitud física en cuestión tiene un valor bien definido; en todos los demás casos diremos que la magnitud no tiene un valor bien definido.

4) Propiedades de los operadores

Los operadores de magnitudes físicas deben ser lineales y hermíticos. De estas condiciones se derivan una serie de propiedades que conviene analizar.

Por lineal entendemos que:

$$\widehat{f}[a\varphi_a(\vec{r}) + b\varphi_b(\vec{r})] = a\widehat{f}\varphi_a(\vec{r}) + b\widehat{f}\varphi_b(\vec{r})$$

Para comprender que significa que el operador sea hermítico es necesario hacer las siguientes dos definiciones:

Operador conjugado: si $\hat{f}\varphi(\vec{r}) = \chi(\vec{r})$, se define como operador conjugado de \hat{f} a \hat{f}^* tal que aplicado a φ^* da como resultado χ^* , es decir: $\hat{f}^*\varphi^*(\vec{r}) = \chi^*(\vec{r})$ (en general bastará cambiar el signo de la parte imaginaria de \hat{f}).

Operador transpuesto: se define como operador transpuesto de \hat{f} a \tilde{f} tal que:

$$\int d^3r \chi(\vec{r}) \hat{f} \varphi(\vec{r}) = \int d^3r \varphi(\vec{r}) \tilde{f} \chi(\vec{r})$$

para cualquier par de funciones φ y χ (evidentemente el operador transpuesto de \tilde{f} es nuevamente \hat{f}).

Luego, un operador es hermítico si se satisface que $\hat{f}^* = \tilde{f}$.

La hermiticidad de \hat{f} garantiza que el valor medio definido en la Ec. (2) sea siempre un número real (como debe ser si corresponde a una magnitud física), pues usando que $\hat{f}^* = \tilde{f}$ se demuestra fácilmente que $\langle f(t) \rangle^* = \langle f(t) \rangle$.

Consideremos ahora la siguiente ecuación asociada al operador \hat{f} : $\hat{f}\varphi_m(\vec{r}) = f_m\varphi_m(\vec{r})$, donde f_m es una constante; las funciones $\varphi_m(\vec{r})$ se llaman autofunciones y las constantes f_m se llaman autovalores de \hat{f} .

Se demuestra que si el operador es hermítico sus autovalores son todos reales y sus autofunciones son (o se pueden elegir) todas ortogonales entre sí. Para demostrar que los autovalores son todos reales escribimos:

$$f_m = \frac{\int d^3r \varphi_m^*(\vec{r}) \hat{f} \varphi_m(\vec{r})}{\int d^3r \varphi_m^*(\vec{r}) \varphi_m(\vec{r})}$$

en esta expresión el denominador es evidentemente un número real (y positivo), y también lo es el numerador ya que:

$$[\int d^3r \varphi_m^*(\vec{r}) \hat{f} \varphi_m(\vec{r})]^* = \int d^3r \varphi_m(\vec{r}) \hat{f}^* \varphi_m^*(\vec{r}) = \int d^3r \varphi_m^*(\vec{r}) \hat{f} \varphi_m(\vec{r})$$

donde hemos usado en la última igualdad que $\hat{f}^* = \tilde{f}$; luego f_m es real.

Para probar la ortogonalidad de las autofunciones consideremos primero dos autofunciones con autovalores diferentes: (φ_m, f_m) y (φ_n, f_n) . Multiplicando la ecuación de autovalores de φ_m por φ_n^* e integrando y restándole la ecuación de autovalores de φ_n compleja conjugada multiplicada por φ_m e integrada se obtiene:

$$\int d^3r \varphi_n^*(\vec{r}) \hat{f} \varphi_m(\vec{r}) - \int d^3r \varphi_m(\vec{r}) \hat{f}^* \varphi_n^*(\vec{r}) = (f_m - f_n) \int d^3r \varphi_n^*(\vec{r}) \varphi_m(\vec{r})$$

en esta igualdad la parte izquierda es cero por la propiedad hermítica del operador, y por lo tanto si $f_m \neq f_n$ debe ser $\int d^3r \varphi_n^*(\vec{r}) \varphi_m(\vec{r}) = 0$.

Consideremos ahora el caso que $\varphi_m^{(a)}$ y $\varphi_m^{(b)}$ sean dos autofunciones de \hat{f} con el mismo autovalor f_m (en este caso se dice que el autovalor es "degenerado"). Es claro que cualquier combinación lineal de las mismas es también

autofunción con el mismo autovalor; luego siempre es posible reemplazar $\varphi_m^{(a)}$ y $\varphi_m^{(b)}$ por sendas combinaciones lineales que sean ortogonales, con lo cual queda probada la ortogonalidad de las autofunciones en todos los casos.

Una tercera propiedad que no demostraremos es que las autofunciones de un operador hermítico forman una base completa.

5) Descripción del proceso de medición

La última propiedad de la sección anterior significa que podemos usar la base de autofunciones de cualquier operador de una magnitud dinámica para desarrollar la función de onda al tiempo t :

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_n a_n^f(t) \varphi_n^f(\vec{r}) \quad (3)$$

donde hemos agregado el superíndice f para indicar que la base utilizada corresponde al operador \hat{f} . Usando que las funciones $\varphi_n^f(\vec{r})$ son ortogonales entre sí es fácil probar que los coeficientes del desarrollo son:

$$a_n^f(t) = \int d^3r \varphi_n^f(\vec{r})^* \Psi(\vec{r}, t) \quad (4)$$

donde la integral del segundo miembro suele ser llamada "proyección" de $\Psi(\vec{r}, t)$ sobre $\varphi_n^f(\vec{r})$. Usando a su vez el desarrollo (3) en la Ec. (2) es fácil también probar que el valor medio de \mathbf{f} se puede expresar como:

$$\langle f(t) \rangle = \sum_n |a_n^f(t)|^2 f_n \quad (5)$$

Consideremos el caso que la evolución del sistema sea tal que al tiempo t la función de onda coincida con una autofunción de \hat{f} , por ejemplo la j -ésima: $\Psi(\vec{r}, t) = \varphi_j^f(\vec{r})$; esto significa que en el desarrollo (3) todos los coeficientes serán nulos excepto el j -ésimo que será igual a la unidad. En este caso diremos que el sistema al tiempo t está en un autoestado del operador \hat{f} . Es evidente de la Ec. (2) (o también de la Ec. (5)) que el valor medio al tiempo t será $\langle f(t) \rangle = f_j$. Como también los valores medio del cuadrado, cubo, etc. de \hat{f} resultarán ser iguales al cuadrado, cubo, etc. del autovalor f_j , resulta que al tiempo t todos los momentos de la distribución de probabilidades $P(f)$ serán nulos [2]. Podemos concluir entonces que al tiempo t la probabilidad $P(f)$ será distinta de cero sólo para $f = f_j$. Esto significa, de acuerdo a la definición dada más arriba, que la magnitud \mathbf{f} tendrá un valor bien definido.

Del análisis anterior extraemos dos conclusiones que enunciamos a continuación junto con sendos postulados que las complementan y amplían y

²Por momentos de la distribución nos referimos a $\sigma^s = \langle f^s \rangle - \langle f \rangle^s$.

permiten describir en forma total el proceso de medición de una magnitud dinámica. La primera conclusión es que si al tiempo t el sistema se encuentra en un autoestado de \hat{f} , esta magnitud tiene un valor bien definido; la medición de \mathbf{f} en cualquiera de los N sistemas preparados idénticos da como resultado el autovalor correspondiente a ese autoestado. Complementamos esto con el *Postulado 1*: si al tiempo t la magnitud \mathbf{f} en un sistema es igual a un autovalor del operador, el sistema en ese instante se encuentra en el autoestado de \hat{f} correspondiente a ese autovalor. La segunda conclusión que resulta del análisis anterior es que todos los autovalores de \hat{f} son resultados posibles del proceso de medición. Conclusión que complementamos con el siguiente *Postulado 2*: los autovalores de \hat{f} son los *únicos* resultados posibles del proceso de medición.

Uniendo el postulado 2 con la expresión (5) para $\langle f(t) \rangle$ encontramos que el módulo cuadrado $|a_n^f(t)|^2$ es justamente la probabilidad de que como resultado de la medición se obtenga el valor f_n .

El proceso de medición en Mecánica Cuántica se describe entonces de la siguiente manera. Un sistema que se encuentra en un estado que es mezcla de varios autoestados de una dada magnitud física, al medir esa magnitud "aparece" (o se "manifiesta") a través de uno sólo de estos autoestados, y lo hace con una probabilidad que es proporcional al módulo cuadrado del coeficiente correspondiente en el desarrollo de la función de onda (en el momento de la medición) en las autofunciones del operador asociado a la magnitud. Y no sólo eso, el postulado 1 nos dice que si en el proceso de medición el sistema "eligió" aparecer a través del j -ésimo autoestado, a partir de ese momento evolucionará como si hubiera sido preparado en ese autoestado, por lo que se dice que la medición "destruye" el estado preparado inicialmente. Esto último es la causa por la cual en Mecánica Cuántica, a diferencia de lo que ocurre en Mecánica Clásica, no tiene sentido hacer más de una medición sobre un mismo sistema.

6) Estados estacionarios

Consideremos las soluciones de la ecuación de autovalores del hamiltoniano:

$$\widehat{H}\varphi_m(\vec{r}) = \varepsilon_m\varphi_m(\vec{r}) \quad (6)$$

Sabemos que el conjunto de soluciones $\varphi_m(\vec{r})$ constituye una base completa en la que se puede desarrollar cualquier función de \vec{r} , en particular la función de onda al tiempo t :

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_n a_n(t)\varphi_n(\vec{r})$$

Reemplazando en la ecuación de Schrödinger $\Psi(\vec{r}, t)$ por esta expresión se

encuentra una ecuación diferencial para los coeficientes que se resuelve fácilmente y se obtiene:

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_n a_{n0} e^{-i\varepsilon_n t/\hbar} \varphi_n(\vec{r}) \quad (7)$$

En la parte derecha de esta ecuación tenemos por conocido las funciones $\varphi_n(\vec{r})$ y los autovalores ε_n , pero todavía pareciera que no hemos hecho más que cambiar el desconocimiento de $\Psi(\vec{r}, t)$ por el desconocimiento de los (infinitos) coeficientes a_{n0} . Sin embargo, éstos se pueden determinar a partir de la función de onda inicial:

$$\Psi(\vec{r}, t_0) = \sum_n a_{n0} e^{-i\varepsilon_n t_0/\hbar} \varphi_n(\vec{r}) \quad \Rightarrow \quad a_{n0} = e^{i\varepsilon_n t_0/\hbar} \int d^3r \varphi_n^*(\vec{r}) \Psi(\vec{r}, t_0) \quad (8)$$

Luego, el conocimiento de las autofunciones y autovalores del hamiltoniano permite sin más calcular la función de onda del sistema a cualquier tiempo t . Por su importancia, la ecuación de autovalores del hamiltoniano se llama *ecuación de Schrödinger independiente del tiempo*.

El conjunto de autovalores de \widehat{H} se conoce como espectro de energía del sistema; los estados descritos por cada una de las autofunciones de \widehat{H} se llaman autoestados de \widehat{H} , o en forma general autoestados del sistema, y el autoestado de menor energía se conoce como estado fundamental del sistema. Por último diremos que los autoestados de \widehat{H} se llaman también estados estacionarios del sistema, porque cuando la función de onda del sistema coincide con una autofunción del hamiltoniano su dependencia temporal es trivial y no tiene consecuencia alguna; en particular es fácil ver que todos los valores medios, de la energía y de cualquier otra magnitud, resultan independientes del tiempo.

7) Conmutador y descripción completa de un sistema

El conmutador de un par de operadores es otro operador definido como: $[\widehat{f}, \widehat{g}] = \widehat{f}\widehat{g} - \widehat{g}\widehat{f}$. Cuando el conmutador es nulo se dice que los operadores conmutan.

Una propiedad muy importante de dos operadores que conmutan es que sus autofunciones se pueden elegir iguales. Para demostrar esta propiedad consideremos primero el caso que todos los autovalores de \widehat{f} sean diferentes (no degenerados). Luego, aplicando el operador \widehat{g} en ambos miembros de la igualdad $\widehat{f}\varphi_m(\vec{r}) = f_m\varphi_m(\vec{r})$, y usando que \widehat{g} es lineal y que \widehat{f} y \widehat{g} conmutan se obtiene que: $\widehat{f}(\widehat{g}\varphi_m(\vec{r})) = f_m(\widehat{g}\varphi_m(\vec{r}))$, de donde se concluye que la función $\widehat{g}\varphi_m(\vec{r})$ es autofunción de \widehat{f} con autovalor f_m , por lo tanto $\widehat{g}\varphi_m(\vec{r}) \propto \varphi_m(\vec{r})$, o más precisamente: $\widehat{g}\varphi_m(\vec{r}) = g_m\varphi_m(\vec{r})$. Si f_m fuera un autovalor degenerado, es decir si hubiera dos (o más) autofunciones del operador \widehat{f} con este

mismo autovalor, $\varphi_m^{(a)}(\vec{r})$ y $\varphi_m^{(b)}(\vec{r})$, siguiendo los mismos pasos llegaríamos a que $\hat{g}\varphi_m^{(a)}(\vec{r})$ sería autofunción de \hat{f} , pero, en el caso más general, no sería proporcional a $\varphi_m^{(a)}(\vec{r})$ sino a una combinación lineal de $\varphi_m^{(a)}(\vec{r})$ y $\varphi_m^{(b)}(\vec{r})$; el mismo resultado se obtendría también para $\hat{g}\varphi_m^{(b)}(\vec{r})$. En este caso, siempre es posible encontrar una combinación lineal de $\varphi_m^{(a)}(\vec{r})$ y $\varphi_m^{(b)}(\vec{r})$ que a la vez que es autofunción de \hat{f} lo sea también de \hat{g} . Hemos demostrado entonces que todas las autofunciones de \hat{f} son también autofunciones de \hat{g} . Si en lugar de partir de las autofunciones de \hat{f} se parte de las de \hat{g} se obtiene la proposición inversa, que todas las autofunciones de \hat{g} son también autofunciones de \hat{f} , con lo que queda demostrada la propiedad.

Esta propiedad de dos operadores que conmutan tiene una consecuencia muy importante: que las magnitudes físicas asociadas pueden tener valores bien definidos simultáneamente. Y también vale la afirmación inversa: que dos magnitudes físicas cuyos operadores NO conmutan NO pueden tener valores definidos simultáneamente. Esto último es evidente del hecho que para que una magnitud tenga un valor bien definido es necesario que el sistema esté en un autoestado del operador asociado, lo cual, si los operadores no conmutan, es posible sólo para una pero no para la otra.

Diremos finalmente que la máxima descripción que se puede dar de un sistema cuántico ocurre cuando éste es preparado en un estado que es autoestado de todos los operadores que conmutan entre sí. La especificación de los autovalores de todas las magnitudes involucradas, usualmente llamados números cuánticos del sistema, define completamente el sistema y es llamada descripción completa del mismo. Nótese, sin embargo, que si los operadores considerados no conmutan con el hamiltoniano, el autoestado no será un estado estacionario y al evolucionar se perderá el estado preparado, con lo que los números cuánticos cesarán de describir el sistema. Sólo cuando el hamiltoniano está entre el conjunto de operadores considerados el sistema permanecerá en el estado en que ha sido preparado y los números cuánticos describirán el sistema a todo tiempo; el conjunto de números cuánticos con esta propiedad suele ser referido como buenos números cuánticos del sistema.

8) Ecuación de continuidad

Como fuera expresado más arriba, $|\Psi(\vec{r}, t)|^2$ es la probabilidad de encontrar la partícula al tiempo t en el elemento de volumen dV alrededor de \vec{r} . En general esta probabilidad cambiará con el tiempo, disminuyendo en alguna región y creciendo en otra, indicando que la partícula se desplaza de una región a otra. La integral sobre todo el espacio, sin embargo, se mantendrá constante porque es la probabilidad de encontrar la partícula en algún lado. Este eventual cambio de $|\Psi(\vec{r}, t)|^2$ en el tiempo se puede expresar como una corriente que "transporta" probabilidad de una región a otra; esta

corriente de probabilidad se define de la siguiente manera. Multiplicando la ecuación de Schrödinger (1) por $\Psi^*(\vec{r}, t)$ y restando de ella la misma ecuación compleja conjugada multiplicada por $\Psi(\vec{r}, t)$ se obtiene:

$$i\hbar[\Psi^*(\vec{r}, t)\frac{\partial\Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} + \Psi(\vec{r}, t)\frac{\partial\Psi^*(\vec{r}, t)}{\partial t}] = -\frac{\hbar^2}{2m}[\Psi^*(\vec{r}, t)\vec{\nabla}^2\Psi(\vec{r}, t) - \Psi(\vec{r}, t)\vec{\nabla}^2\Psi^*(\vec{r}, t)]$$

$$\Rightarrow \frac{\partial|\Psi(\vec{r}, t)|^2}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \left(-\frac{i\hbar}{2m}\right)[\Psi^*(\vec{r}, t)\vec{\nabla}\Psi(\vec{r}, t) - \Psi(\vec{r}, t)\vec{\nabla}\Psi^*(\vec{r}, t)] = 0$$

Esta expresión que liga el cambio de la probabilidad en un punto a la divergencia de un vector en ese punto es lo que usualmente se conoce como una ecuación de continuidad. El vector cuya divergencia en \vec{r} exactamente compensa el cambio de probabilidad en ese punto se llama flujo o corriente de probabilidad; en nuestro caso resulta:

$$\vec{J}(\vec{r}, t) = -\frac{i\hbar}{2m}[\Psi^*(\vec{r}, t)\vec{\nabla}\Psi(\vec{r}, t) - \Psi(\vec{r}, t)\vec{\nabla}\Psi^*(\vec{r}, t)] \quad (9)$$

Un uso práctico de esta corriente de probabilidad es que la integral sobre una porción de superficie de su componente normal da el número de partículas que atraviesan la misma por unidad de tiempo.

9) Partícula libre

Cuando $V = 0$, el operador \widehat{H} y las tres componentes del operador impulso conmutan entre sí, por lo que las autofunciones de los mismos se pueden elegir iguales. Estas autofunciones son las ondas planas $\varphi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$; los autovalores del hamiltoniano son $\varepsilon = \hbar^2 k^2/2m$ y los del operador impulso $\vec{p} = \hbar\vec{k}$, por lo que entre los mismos existe la misma relación que en Mecánica Clásica: $\varepsilon = p^2/2m$.

De acuerdo a la Ec. (7), la función de onda completa de una partícula en un autoestado de partícula libre es:

$$\Psi(\vec{r}, t) = e^{-i\varepsilon(k)t/\hbar} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

cuyo módulo cuadrado es 1, independiente tanto de t como de \vec{r} , lo que significa que una partícula con impulso definido \vec{p} está totalmente delocalizada (se la encuentra con igual probabilidad en cualquier punto del espacio).

La corriente de probabilidad asociada a $\Psi(\vec{r}, t)$ es $\vec{J} = \hbar\vec{k}/m|\Psi(\vec{r}, t)|^2$. Luego, convenientemente normalizada la función $\Psi(\vec{r}, t)$ representa un flujo de partículas de velocidad $\vec{v} = \hbar\vec{k}/m$.

10) Relación de incerteza posición - impulso

El hecho de que una partícula libre con impulso definido esté totalmente delocalizada en el espacio descubre un aspecto particular y central de los sistemas cuánticos, la imposibilidad de que la coordenada y el impulso tengan simultáneamente valores definidos. Esto es una consecuencia directa de la no conmutación de los operadores posición e impulso (ver más abajo), lo que como ya hemos dicho impide que ambas magnitudes puedan tener valores definidos simultáneamente.

La relación que existe en Mecánica Cuántica entre localización espacial y definición del impulso es la misma que existe en electromagnetismo entre localización espacial y monocromaticidad. En este último caso se sabe que para lograr alguna localización espacial de la onda es necesario sacrificar monocromaticidad. En Mecánica Cuántica para localizar la partícula libre en alguna región del espacio es necesario sacrificar definición en el impulso.

Cualquier localización en el espacio de la partícula se puede lograr con una superposición conveniente de ondas planas. Usando las Ecs. (7) y (8) podemos expresar la función de onda como:

$$\Psi(\vec{r}, t) = \int d^3k A(\vec{k}) e^{-i\varepsilon(k)t/\hbar} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

con $A(\vec{k})$ igual a:

$$A(\vec{k}) = e^{i\varepsilon(k)t_0/\hbar} \int d^3r e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \Psi(\vec{r}, t_0)$$

donde t_0 sería el tiempo en el que se prepara el paquete de ondas (que sería cuando se da la máxima localización de la partícula). La última expresión, convenientemente normalizada, no es otra cosa que la transformada de Fourier de $\Psi(\vec{r}, t_0)$. La relación particular que existe entre $\Psi(\vec{r}, t_0)$ y $A(\vec{k})$ impide que ambas puedan ser arbitrariamente estrechas, y se demuestra que si $\Psi(\vec{r}, t_0)$ es finita en una región del eje x de ancho Δx , $A(\vec{k})$ será finita en una región del eje k_x de ancho $\Delta k_x \geq 1/\Delta x$. Si en lugar del vector de onda \vec{k} usamos el impulso $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ se obtiene:

$$\Delta x \Delta p_x \geq \hbar \tag{10}$$

que es conocida como relación de incerteza para la posición y el impulso [3]. La misma establece que es imposible preparar un sistema cuántico de manera

³En realidad se demuestra que debe ser $\Delta x \Delta k_x \geq 1/2$, lo que agregaría un factor 1/2 en la Ec. (10), pero dado que este factor no cambia mucho las cosas es frecuentemente ignorado.

que ambas, posición e impulso, estén definidas con una precisión mayor que la expresada más arriba.

Debe notarse que el análisis anterior, si bien fue presentado para una partícula libre, es de validez totalmente general. Cualquiera sea el sistema considerado, la función de onda siempre se puede desarrollar en la base que proveen las ondas planas y se obtiene exactamente el mismo resultado. La Ec. (10) vale por tanto en toda circunstancia.

En términos generales, se demuestra que si \hat{f} y \hat{g} son dos operadores de magnitudes dinámicas, los anchos Δf y Δg de las distribuciones de probabilidades P_f y P_g satisfacen la siguiente relación:

$$\Delta f \Delta g \geq \left| \int d^3r \Psi^*(\vec{r}, t) [\hat{f}, \hat{g}] \Psi(\vec{r}, t) \right|$$

11) Localización y Energía Cinética

La relación de incerteza entre posición e impulso tiene una consecuencia importante en la energía de un sistema localizado. Puesto que al aumentar el grado de localización de una partícula aumenta inevitablemente el ancho de la distribución de impulsos, ha de aumentar también la energía cinética de la partícula. Esto se ve fácilmente expandiendo la función de onda de la partícula localizada en la base de ondas planas como se hizo arriba; usando este desarrollo el valor medio de la energía cinética es fácil de calcular y resulta:

$$\langle EC(t) \rangle = \int d^3r \Psi^*(\vec{r}, t) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 \right) \Psi(\vec{r}, t) = \int d^3k |A(\vec{k})|^2 \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

Puesto que la partícula permanece siempre en la misma región del espacio, $A(\vec{k})$ ha de ser una distribución simétrica centrada en $k = 0$. Por otro lado, hemos visto que, relación de incerteza mediante, el ancho de $A(\vec{k})$ es inversamente proporcional al ancho de $\Psi(\vec{r}, t)$. Luego, la ecuación de arriba para $\langle EC(t) \rangle$ nos dice que cuanto más localizada esté la partícula tanto más alta será su energía cinética. Este aumento de la energía cinética con la localización es evidente que debe ser acompañado por un aumento de la energía potencial que evite que la partícula se escape del centro de fuerzas que la localiza. El resultado es que en Mecánica Cuántica las dimensiones espaciales del sistema imponen, a través de la relación de incerteza, la escala de energías.

Una forma práctica de presentar esta relación entre las dimensiones espaciales y la energía cinética es la siguiente. Para un sistema localizado el valor medio del impulso en cualquier dirección debe ser cero, por lo tanto en cualquier dirección vale que $\Delta p_i^2 = \langle p_i^2 \rangle$. Luego, el valor medio de la energía

cinética se puede poner como $\langle EC(t) \rangle = (\Delta p_x^2 + \Delta p_y^2 + \Delta p_z^2)/2m$, que por las respectivas relaciones de incerteza resulta ser mayor que $(1/\Delta x^2 + 1/\Delta y^2 + 1/\Delta z^2)\hbar^2/2m$. Así, para un electrón orbitando alrededor de un protón a 10^{-8} cm de distancia (átomo de H) la escala de energías es de algunos eV, mientras que para dos nucleones orbitando a 10^{-13} cm de distancia la escala de energías es de decenas de MeV [4].

Esta es una característica de los sistemas cuánticos que no tiene correlato alguno en el mundo clásico.

12) Autofunciones de los operadores posición, impulso y momento angular

Los operadores posición, impulso y momento angular son, junto con el hamiltoniano, los operadores de uso más frecuente. A diferencia del hamiltoniano, estos tres operadores no dependen del potencial, por lo que sus autofunciones y autovalores tienen un carácter "universal", en el sentido que son de validez para todos los potenciales. Por ello resulta útil analizar sus propiedades.

La acción del operador posición sobre una función es simplemente multiplicar la misma por el vector posición. Esto resulta claro de la propia definición de la probabilidad de encontrar la partícula en \vec{r} ; siendo esta probabilidad igual a $|\Psi(\vec{r}, t)|^2$, el valor medio de, por ejemplo, la posición en x ha de ser:

$$\langle x(t) \rangle = \int d^3r x |\Psi(\vec{r}, t)|^2 = \int d^3r \Psi^*(\vec{r}, t) x \Psi(\vec{r}, t)$$

y por lo tanto el operador asociado ha de ser simplemente $\hat{x} = x$.

Las autofunciones de este operador son un tanto particulares y para encontrarlas es importante formular la pregunta correcta. Primero notemos que evidentemente el espectro de autovalores es continuo. Podemos ahora decir que la autofunción del operador \hat{x} correspondiente al autovalor x_0 , esto es la función solución de la ecuación $\hat{x}\varphi(\vec{r}; x_0) = x_0\varphi(\vec{r}; x_0)$, ha de ser cero para todo $x \neq x_0$ y distinta de cero sólo para $x = x_0$; luego la solución es $\varphi(\vec{r}; x_0) = \delta(x - x_0)$. En forma vectorial diremos que la autofunción del operador \hat{r} correspondiente al autovalor \vec{r}_0 es $\delta(\vec{r} - \vec{r}_0) = \delta(x - x_0)\delta(y - y_0)\delta(z - z_0)$.

Con respecto a los conmutadores del operador posición, es evidente que $[x_i, x_k] = 0$ con $x_i = x, y, z$.

Las autofunciones del operador impulso ya fueron presentadas al analizar el caso de partícula libre, donde se comentó también que las tres componentes conmutan entre sí. Por otro lado, la conmutación con las componentes del

⁴Notar que en estos ejemplos además de las diferentes dimensiones espaciales importan las diferentes masas del electrón y de los nucleones (las masas del protón y del neutrón son unas 1840 veces más grandes que la del electrón).

operador posición da el siguiente resultado:

$$[x_i, \hat{p}_i] = i\hbar \quad [x_i, \hat{p}_k] = 0 \quad i \neq k$$

la primera de las cuales es de gran importancia porque significa que en Mecánica Cuántica posición e impulso no pueden tener valores definidos simultáneamente.

Las tres componentes del operador momento angular, $\vec{\hat{l}} = \vec{r} \times (-i\hbar\vec{\nabla})$, son:

$$\hat{l}_x = y\hat{p}_z - z\hat{p}_y \quad \hat{l}_y = z\hat{p}_x - x\hat{p}_z \quad \hat{l}_z = x\hat{p}_y - y\hat{p}_x$$

Se demuestran las siguientes relaciones de conmutación:

$$\begin{array}{lll} [\hat{l}_x, x] & = & 0 \\ [\hat{l}_y, x] & = & -i\hbar z \\ [\hat{l}_z, x] & = & i\hbar y \end{array} \quad \begin{array}{lll} [\hat{l}_x, y] & = & i\hbar z \\ [\hat{l}_y, y] & = & 0 \\ [\hat{l}_z, y] & = & -i\hbar x \end{array} \quad \begin{array}{lll} [\hat{l}_x, z] & = & -i\hbar y \\ [\hat{l}_y, z] & = & i\hbar x \\ [\hat{l}_z, z] & = & 0 \end{array}$$

y exactamente las mismas relaciones cuando se reemplaza x_i por \hat{p}_i .

Por otro lado, estas relaciones de conmutación permiten demostrar que:

$$[\hat{l}_x, \hat{l}_y] = i\hbar\hat{l}_z \quad [\hat{l}_y, \hat{l}_z] = i\hbar\hat{l}_x \quad [\hat{l}_z, \hat{l}_x] = i\hbar\hat{l}_y$$

que nos dicen que los operadores de las componentes del momento angular no conmutan entre sí, y por lo tanto éstas no pueden tener valores definidos simultáneamente. En otras palabras, en ningún sistema cuántico el vector momento angular puede estar bien definido [5].

Resulta útil definir el operador asociado al módulo cuadrado del momento angular, $\hat{l}^2 = \hat{l}_x\hat{l}_x + \hat{l}_y\hat{l}_y + \hat{l}_z\hat{l}_z$, el que se demuestra conmuta con cada una de las componentes:

$$[\hat{l}^2, \hat{l}_x] = 0 \quad [\hat{l}^2, \hat{l}_y] = 0 \quad [\hat{l}^2, \hat{l}_z] = 0$$

Luego, sólo una componente y el módulo del momento angular pueden tener valores definidos simultáneamente, y ésta es la máxima descripción que podemos dar de esta magnitud física.

Para encontrar las autofunciones y los autovalores de la componente del momento angular en una cierta dirección es necesario pasar a coordenadas esféricas haciendo coincidir el eje z con la dirección en cuestión:

$$x = r\sin\theta\cos\phi \quad y = r\sin\theta\sin\phi \quad z = r\cos\theta$$

⁵Esta imposibilidad deriva directamente de la relación de incerteza entre posición e impulso: si las tres componentes de \vec{l} tuvieran valores bien definidos simultáneamente el movimiento de la partícula estaría confinado en un plano perpendicular a \vec{l} (cualquier componente de \vec{r} o \vec{p} fuera de este plano daría una nueva componente de \vec{l}), pero en ese caso tanto la posición como el impulso en la dirección perpendicular al plano tendrían valores bien definidos, lo cual está excluido por la relación de incerteza.

En estas coordenadas el operador de la componente z del momento angular resulta ser: $\hat{l}_z = -i\hbar\partial/\partial\phi$. Puesto que el momento angular tiene unidades de \hbar , escribimos la ecuación de autovalores de \hat{l}_z como: $-i\hbar\partial\varphi/\partial\phi = m_l\hbar\varphi(\phi)$. Las soluciones son funciones $\varphi(\phi) = e^{im_l\phi}$, pero sólo aquellas con autovalores m_l enteros: $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$, etc., garantizan que la función de onda sea univaluada, es decir que $\varphi(\phi + n2\pi) = \varphi(\phi)$.

Por su parte, en coordenadas esféricas el operador del módulo del momento angular resulta ser:

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

La ecuación de autovalores, explicitando nuevamente que estos tendrán unidades de \hbar^2 , resulta ser:

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

Escribiendo $F(\theta, \phi)$ como producto de una función de θ por otra de ϕ se encuentra rápidamente que esta última ha de ser $e^{im_l\phi}$, es decir una de las autofunciones de \hat{l}_z . La ecuación para la función de θ queda:

$$\left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) - \frac{m_l^2}{\sin^2\theta} + L^2 \right] \Theta(\theta) = 0$$

que tiene solución sólo cuando $L^2 = l(l+1)$ con $l = 0, 1, 2, 3, \dots$, y $|m_l| \leq l$, y son los llamados polinomios asociados de Legendre:

$$\Theta_{lm_l}(\theta) = (-1)^{m_l} i^l \sqrt{\frac{1}{2} (2l+1)(l-m)!/(l+m)!} P_l^{m_l}(\cos\theta)$$

expresión válida para m_l positivo, en tanto que para m_l negativo debe usarse $\Theta_{lm_l}(\theta) = (-1)^{m_l} \Theta_{l|m_l|}(\theta)$.

Luego, las funciones $Y_{lm_l}(\theta, \phi) = \Theta_{lm_l}(\theta)\varphi_{m_l}(\phi)$, llamadas armónicos esféricos, resultan ser las autofunciones comunes de los operadores módulo cuadrado y componente z del momento angular:

$$\begin{aligned} \hat{l}^2 Y_{lm_l}(\theta, \phi) &= l(l+1)\hbar^2 Y_{lm_l}(\theta, \phi) & \hat{l}_z Y_{lm_l}(\theta, \phi) &= m_l\hbar Y_{lm_l}(\theta, \phi) \\ l &= 0, 1, 2, 3, \dots & m_l &= -l, \dots, -1, 0, 1, \dots, l \end{aligned}$$

La raíz cuadrada de $l(l+1)\hbar^2$ es evidentemente mayor que $l\hbar$ (y menor que $(l+1)\hbar$), sin embargo es uso generalizado decir que el módulo del momento angular es $l\hbar$, o, más brevemente, que es l (asumiendo implícitamente que el impulso angular se mide en unidades de \hbar).

Finalmente diremos que por cuestiones históricas los estados con momento angular definido reciben los siguientes nombres:

$$\begin{array}{l} 0, 1, 2, 3, 4, \dots \\ s, p, d, f, g, \dots \end{array}$$

13) Momento magnético y spin

Resulta útil analizar la evolución de un sistema puesto en un campo magnético. Para ello consideremos primero un sistema clásico compuesto por una partícula de carga q que realiza una órbita circular en una región del espacio donde hay un campo magnético \vec{B} . El momento angular de la partícula es $\vec{l} = m\omega r^2 \hat{n}$, donde ω y r son la frecuencia angular y el radio, y \hat{n} un vector normal al plano de la órbita. El movimiento circular define también una espira de corriente $i = q\omega/2\pi$ y momento magnético $\vec{\mu} = iA\hat{n} = (q/2)\omega r^2 \hat{n}$ ($A = \pi r^2$ es el área de la espira). La relación por tanto entre los momentos magnético y angular es: $\vec{\mu} = (q/2m)\vec{l}$, donde la constante de proporcionalidad es llamada factor giromagnético. El efecto del campo es ejercer un torque sobre la espira que tiende a alinear su momento magnético con \vec{B} ; la energía potencial del sistema resulta ser $U_{mag} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -(q/2m)\vec{l} \cdot \vec{B}$.

Pasemos ahora a un sistema cuántico compuesto por un electrón que se mueve en un potencial esféricamente simétrico; como en un potencial central los operadores \hat{l}^2 y \hat{l}_z conmutan con el hamiltoniano los autoestados tienen módulo y una componente del momento angular bien definidos. Si además existe un campo magnético uniforme se demuestra que los autovalores de energía cambian en un término similar al definido más arriba con $\vec{\mu} = -(e\hbar/2m)\vec{l}/\hbar$; la constante $e\hbar/2m$ es generalmente designada μ_B y llamada magnetón de Bohr. Luego, si hacemos coincidir el eje z con la dirección del campo cada estado con proyección m_l de momento angular cambiará su energía en $m_l\mu_B B$, y por lo tanto el campo magnético rompe la degeneración de los niveles "abriendo" un multiplete de $(2l+1)$ subniveles separados por $\mu_B B$. Este desdoblamiento de los niveles con un campo magnético es conocido como efecto Zeeman normal.

Los espectros de absorción y emisión de luz de átomos en presencia de un campo magnético presentan en muchos casos un desdoblamiento de las líneas espectrales del tipo previsto en el efecto Zeeman normal, pero en muchos otros casos el desdoblamiento es más complejo. El estudio de estos casos "anómalos" llevó a Goudsmit y Uhlenbeck a proponer en 1924 la existencia de una segunda componente de momento magnético asociada a un momento angular intrínseco del electrón que se llamó spin. La idea es que además del momento angular \vec{l} , producto del movimiento alrededor del centro de fuerza,

el electrón posee un momento angular propio, \vec{s} , producto de un movimiento de rotación alrededor de sí mismo. Este último momento angular, que es una propiedad intrínseca de las partículas sin correlato clásico, encuentra una explicación natural en la mecánica cuántica relativista desarrollada por Dirac en 1928. En la descripción no-relativista se lo incluye postulando su existencia como un nuevo grado de libertad, al que se asocian los operadores \hat{s}_x , \hat{s}_y , y \hat{s}_z , y el operador del módulo cuadrado $\widehat{s^2} = \hat{s}_x\hat{s}_x + \hat{s}_y\hat{s}_y + \hat{s}_z\hat{s}_z$, con relaciones de conmutación similares a las del momento angular \vec{l} :

$$[\hat{s}_x, \hat{s}_y] = i\hbar\hat{s}_z \quad [\hat{s}_y, \hat{s}_z] = i\hbar\hat{s}_x \quad [\hat{s}_z, \hat{s}_x] = i\hbar\hat{s}_y$$

$$[\widehat{s^2}, \hat{s}_i] = 0 \quad i = x, y, z$$

Al igual que con el momento angular \vec{l} , llamado en adelante momento angular "orbital", los autovalores del módulo cuadrado y de una componente de \vec{s} son $\hbar^2s(s+1)$ y $m_s\hbar$ con $m_s = -s, -s+1, \dots, s-1, s$, respectivamente. Sin embargo, a diferencia de lo que ocurre con el momento angular orbital, s puede tomar valores tanto enteros (0, 1, 2, ...) como semienteros (1/2, 3/2, ...). Otra diferencia aún más importante es que mientras el módulo del momento angular orbital puede tomar un valor tan grande o tan pequeño como se quiera, el módulo del momento angular de spin tiene un valor fijo e inmutable, y curiosamente todas las partículas conocidas tienen sólo los valores de s más pequeños: entre 0 y 2. En particular el electrón, el protón y el neutrón todos tienen $s = 1/2$. Es importante entonces diferenciar entre \vec{l} , considerado un grado de libertad "externo" en tanto que está asociado al movimiento de la partícula en el espacio, y \vec{s} , considerado un grado de libertad "interno", cuyo módulo es una propiedad intrínseca de la partícula (en el mismo nivel que la masa y la carga), y cuya proyección en un eje sólo puede tomar valores entre $-s\hbar$ y $+s\hbar$.

Dada la existencia del spin, para especificar completamente el estado de una partícula habrá que especificar también la proyección de su spin según un eje (elegido arbitrariamente). Por ello a la parte "espacial" de la función de onda se le suele agregar una parte "spinorial":

$$\psi(\vec{r}; \sigma) = \psi(\vec{r})|\sigma\rangle$$

donde $|\sigma\rangle$ es alguna combinación lineal de los estados posibles de spin, *i.e.* de los estados con las proyecciones posibles de \vec{s} sobre el eje de cuantización. Para electrones los estados posibles de spin son sólo dos, que se suelen simbolizar como $|\alpha\rangle$ y $|\beta\rangle$ tales que:

$$\langle\alpha|\alpha\rangle = \langle\beta|\beta\rangle = 1 \quad \langle\alpha|\beta\rangle = 0$$

$$\begin{aligned}\widehat{s}^2|\alpha\rangle &= 3/4\hbar^2|\alpha\rangle & \widehat{s}^2|\beta\rangle &= 3/4\hbar^2|\beta\rangle \\ \widehat{s}_z|\alpha\rangle &= +1/2\hbar|\alpha\rangle & \widehat{s}_z|\beta\rangle &= -1/2\hbar|\beta\rangle\end{aligned}$$

Si el hamiltoniano no tiene dependencia con el spin de la partícula $[\widehat{H}, \widehat{s}_z] = 0$, y por lo tanto la proyección z del spin también es una constante del movimiento. Por otro lado es evidente también que las energías de los autoestados no se modifican, ya que:

$$\widehat{H}\psi(\vec{r}; \sigma) = |\sigma\rangle\widehat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}; \sigma)$$

En este caso el único efecto de la existencia del spin es que se duplica el número de autoestados con la misma energía, pues a cada solución "espacial" de la ecuación de Schrödinger le corresponden ahora dos estados con partes "spinoriales" diferentes: $|\sigma\rangle = |\alpha\rangle$ y $|\sigma\rangle = |\beta\rangle$, que tendrán la misma energía.

Uno de los casos más simples en los que el hamiltoniano sí depende del spin es el de una partícula que se mueve en un campo magnético uniforme. En este caso además del término $-\vec{\mu}_l \cdot \vec{B}$ asociado al momento angular orbital, aparece también un término $-\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}$, donde $\vec{\mu}_s$ es el momento magnético intrínseco de la partícula asociado al spin. Para un electrón la relación entre los momentos magnético y de spin es $\vec{\mu}_s = -2\mu_B\vec{s}/\hbar$, por lo que el momento magnético total resulta ser $\vec{\mu}_t = -\mu_B(\vec{l}/\hbar + 2\vec{s}/\hbar)$. Si el eje de cuantización de los momentos angulares coincide con la dirección del campo, el cambio de energía de un nivel con número cuánticos $(n, l, m_l; m_s)$ resulta ser $\delta\varepsilon = \mu_B B(m_l + 2m_s)$ [6].

14) Sistemas de dos o más partículas

Todo lo expuesto anteriormente para una partícula es fácilmente generalizable para el caso de dos o más partículas. Consideremos para ello dos partículas de masas m_1 y m_2 que interactúan mediante un potencial $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ y que a su vez interactúan con sendos potenciales externos V_1^{ext} y V_2^{ext} .

Si $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2; t_0)$ es la función de onda del sistema al tiempo t_0 , la función de onda al tiempo t surge de resolver la ecuación de Schrödinger:

$$i\hbar\frac{\partial\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2; t)}{\partial t} = \widehat{H}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2; t) \quad (11)$$

sujeta a esa condición inicial, donde el hamiltoniano es ahora:

$$\widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_1}\vec{\nabla}_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2}\vec{\nabla}_2^2 + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + V_1^{ext}(\vec{r}_1) + V_2^{ext}(\vec{r}_2) \quad (12)$$

⁶Notar que debido a la carga negativa del electrón los estados con momento angular paralelo al campo aumentan su energía mientras que los de momento angular opuesto al campo disminuyen su energía.

Resulta nuevamente de interés resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$\widehat{H}\Phi_n(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E_n\Phi_n(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

ya que la misma a la vez que permite conocer los autoestados del sistema provee un camino simple para resolver la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo.

15) Indistinguibilidad de partículas idénticas

Si las partículas son diferentes $|\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2; t)|^2$ es la probabilidad de encontrar al tiempo t la partícula de masa m_1 en \vec{r}_1 y la de masa m_2 en \vec{r}_2 . Si las partículas son idénticas, en cambio, aparece otra característica singular de los sistemas cuánticos: la indistinguibilidad.

Clásicamente, por más que las partículas sean idénticas no existe impedimento en "distinguir las" (identificarlas) y seguir sus movimientos individualmente. Por ejemplo, si al tiempo t_0 una partícula fue encontrada en \vec{r}_a y otra en \vec{r}_b , podemos identificar como "1" a la primera y como "2" a la segunda y saber con total certeza que las partículas que al tiempo t posterior fueron encontradas en \vec{r}_c y \vec{r}_d fueron la "1" y la "2", respectivamente (o viceversa). Cuánticamente esto no es posible ya que la partícula que al tiempo t_0 fue encontrada en \vec{r}_a , al tiempo t puede ser encontrada tanto en \vec{r}_c como en \vec{r}_d , y lo mismo sucede con la que fue encontrada en \vec{r}_b . Luego, cualquier identificación que se haga al tiempo t_0 carece de todo valor porque al tiempo t será totalmente imposible asegurar que la partícula encontrada en \vec{r}_c , por ejemplo, sea una o la otra. En otras palabras, la identificación hecha al tiempo t_0 no tiene forma de sostenerse hasta el tiempo t ; y esta imposibilidad es intrínseca, esto es no adjudicable al desconocimiento de alguna variable. Esta nueva característica de un sistema cuántico recibe el nombre de Principio de indistinguibilidad de las partículas idénticas.

Una consecuencia inmediata es que para partículas idénticas $|\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2; t)|^2$ no puede ser tomada como la probabilidad de encontrar la partícula "1" en \vec{r}_1 y la "2" en \vec{r}_2 , y sólo ha de ser la probabilidad de encontrar *una* partícula en \vec{r}_1 y *otra* en \vec{r}_2 . Por ello ha de valer que la siguiente igualdad:

$$|\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2; t)|^2 = |\Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1; t)|^2$$

Esta simetría del módulo cuadrado ante el intercambio de las coordenadas impone que la función de onda a lo sumo puede cambiar de signo ante el intercambio de coordenadas, esto es:

$$\Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1; t) = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2; t)$$

o

$$\Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1; t) = -\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2; t)$$

Luego, la indistinguibilidad de las partículas conduce a que la función de onda ha de ser simétrica o antisimétrica ante el intercambio de las coordenadas. Y es claro que para un dado par de partículas la función de onda ha de ser en todos los casos *o* simétrica *o* antisimétrica, porque de no ser así, al mezclar dos estados se tendría un estado cuya función de onda no es ni simétrica ni antisimétrica, violando por tanto la simetría que debe cumplir el módulo cuadrado.

La naturaleza es tal que todas las partículas con spin entero ($s = 0, 1$, etc.) tienen funciones de onda simétricas, y todas las de spin semientero ($s = 1/2, 3/2$, etc.) tienen funciones de onda antisimétricas. Las primeras se llaman bosones y las segundas se llaman fermiones.

En sistemas con más de dos fermiones, el intercambio de las coordenadas de varias partículas se puede componer haciendo intercambios de a pares, con el resultado que la función de onda sólo cambiará de signo cuando el número total de intercambios sea impar.

En el caso de partículas compuestas lo que cuenta es el número de fermiones que la componen; al intercambiar las coordenadas de un par de partículas se estarán intercambiando la coordenadas de los bosones y los fermiones que las componen; el intercambio de los primeros no tiene efecto alguno y el intercambio de los segundos resulta en un cambio de signo cuando su número es impar. Esta conclusión a su vez coincide con que si el número de fermiones es impar el spin de la partícula compuesta (suma de los spines de las partículas que la componen) ha de ser semientero, y por lo tanto ella misma ha de ser un fermión.

16) Principio de exclusión de Pauli

Supongamos un sistema de dos partículas idénticas no interactuantes entre sí. Esto significa que en la Ec. (12) $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ es nulo y por lo tanto el hamiltoniano se reduce a la suma de sendos hamiltonianos de una partícula en un potencial externo [7]; en este caso las autofunciones son simples productos de dos autofunciones del problema de una partícula: $\varphi_a(\vec{r}_1)\varphi_b(\vec{r}_2)$ con $E = \varepsilon_a + \varepsilon_b$, donde a y b representan los números cuánticos. Puesto que el producto $\varphi_a(\vec{r}_1)\varphi_b(\vec{r}_2)$ no es ni simétrico ni antisimétrico ante el intercambio de las coordenadas resulta necesario simetrizar o antisimetrizar la función de onda según sea el caso. Si las partículas son bosones debe ser:

$$\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{\varphi_a(\vec{r}_1)\varphi_b(\vec{r}_2) + \varphi_b(\vec{r}_1)\varphi_a(\vec{r}_2)}{\sqrt{2}}$$

⁷ $V_1^{ext}(\vec{r}) = V_2^{ext}(\vec{r})$ por ser las partículas idénticas.

y si son fermiones:

$$\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{\varphi_a(\vec{r}_1)\varphi_b(\vec{r}_2) - \varphi_b(\vec{r}_1)\varphi_a(\vec{r}_2)}{\sqrt{2}}$$

Y en este último caso encontramos que si $a = b$ resulta $\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 0$, que significa que si pretendemos poner las dos partículas con los mismos números cuánticos la función de onda es idénticamente nula. Esto constituye el Principio de exclusión de Pauli: dos fermiones no pueden tener los mismos números cuánticos [8].

⁸Pauli inicialmente llegó a este principio analizando el problema de las líneas ausentes en los espectros de absorción y emisión de luz de los átomos; encontró que en todos los casos de líneas ausentes estaban involucrados electrones con números cuánticos iguales, lo que lo hizo concluir que dichos estados debían estar prohibidos. Esta regla empírica apareció más adelante como una consecuencia de la indistinguibilidad de las partículas idénticas con spin semientero.

APENDICE

Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo: casos resolubles de interés

Se presentan las soluciones de la ecuación de Schrödinger para el oscilador armónico, el átomo de H , la molécula H_2^+ y el caso de una partícula en un potencial periódico.

En los primeros dos casos la estrategia es escribir la función de onda como el producto de la(s) parte(s) asintótica(s) por un resto que se desarrolla en serie de potencias; al usar esta expresión en la ecuación de Schrödinger resulta una serie de potencias igual a cero y al igualar a cero los coeficientes resultan relaciones entre los mismos (relaciones de recurrencia) y los autovalores de energía.

En los últimos dos casos la estrategia en cambio es desarrollar la función de onda en una base y luego proyectar la ecuación de Schrödinger sobre cada estado de la base; de esta operación resultan relaciones entre los coeficientes y los autovalores de energía.

1. Oscilador Armónico

La ecuación de Schrödinger es:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} m \tilde{S}^2 x^2 - v \right] \mathbb{E}(x) = 0$$

que tiene la particularidad de que el hamiltoniano depende cuadráticamente tanto del impulso como de la coordenada. Esta simetría se hace más evidente si se divide por $\frac{1}{2} \hbar \tilde{S}$ con lo que resulta:

$$\left[-\frac{1}{\frac{m \tilde{S}}{\hbar}} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{m \tilde{S}}{\hbar} x^2 - \frac{2v}{\hbar \tilde{S}} \right] \mathbb{E}(x) = 0$$

que sugiere inmediatamente el cambio de variable $z = (m \tilde{S} / \hbar)^{1/2} x$ y la definición $\} = 2v / \hbar \tilde{S}$, con lo que la ecuación se simplifica a:

$$\frac{d^2 \mathbb{E}}{dz^2} + (\} - z^2) \mathbb{E}(z) = 0$$

En el límite $z \rightarrow \infty$ $\}$ se puede ignorar frente z^2 y resulta:

$$\frac{d^2 \mathbb{E}}{dz^2} \approx z^2 \mathbb{E}(z)$$

cuya solución asintótica es $\mathbb{E}(z) \approx \exp(-z^2 / 2)$.

Conocida la forma asintótica se escribe la función de onda como:

$$\mathbb{E}(z) = \exp(-z^2 / 2) \sum_{s=0}^{\infty} a_s z^s$$

Luego,

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbb{E}}{dz} &= \exp(-z^2 / 2) \left[-\sum_{s=0}^{\infty} a_s z^{s+1} + \sum_{s=0}^{\infty} a_s s z^{s-1} \right] \\ \frac{d^2 \mathbb{E}}{dz^2} &= \exp(-z^2 / 2) \left[\sum_{s=0}^{\infty} a_s z^{s+2} - \sum_{s=0}^{\infty} a_s s z^s - \sum_{s=0}^{\infty} a_s (s+1) z^s + \sum_{s=0}^{\infty} a_s s(s-1) z^{s-2} \right] \end{aligned}$$

y reemplazando en la ecuación se obtiene:

$$\left[-\sum_{s=0}^{\infty} a_s s z^s - \sum_{s=0}^{\infty} a_s (s+1) z^s + \sum_{s=0}^{\infty} a_s s(s-1) z^{s-2} + \} \sum_{s=0}^{\infty} a_s z^s \right] = 0$$

Reordenando términos se puede poner como una serie de potencias:

$$\sum_{s=0}^{\infty} [-a_s s - a_s (s+1) + a_{s+2} (s+1)(s+2) + \} a_s] z^s = 0$$

Exigiendo que se anulen cada uno de los coeficientes se obtiene la relación de recurrencia:

$$a_{s+2} = \frac{2s+1-\} }{(s+1)(s+2)} a_s$$

Como la ecuación diferencial es de segundo orden, para resolverla completamente es necesario dar los valores de la función y su derivada en algún punto, lo cual es equivalente a dar los valores de a_0 y a_1 . Con el valor de a_0 y la relación de recurrencia se pueden obtener todos los coeficientes de las potencias pares y, similarmente, con el valor de a_1 se pueden obtener todos los coeficientes de las potencias impares, lo cual completa la definición de la solución.

Sin embargo, una serie infinita con coeficientes determinados por esta relación de recurrencia crece asintóticamente más rápido de lo que decrece la exponencial $\exp(-z^2/2)$, por lo que es necesario que la serie se trunque, lo que conduce a la condición:

$$\} = 2n+1 \Rightarrow v_n = (n + \frac{1}{2}) \hbar \check{S} \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Dado que la serie se truncará en $s = n$, cuando n es par debe elegirse $a_1 = 0$, y cuando n es impar debe elegirse $a_0 = 0$. Luego, para n par las soluciones son pares y para n impar las soluciones son impares.

Es inmediatamente evidente que la mínima energía permitida no es cero como en el tratamiento clásico (correspondiente a la partícula en reposo en el origen), sino $\hbar \check{S} / 2$ que se llama *energía de punto cero del oscilador*. Esto no es otra cosa que una manifestación del principio de incerteza: cuánticamente es imposible tener la partícula localizada en el origen (energía potencial cero) y en reposo (energía cinética cero). Si la partícula está localizada en el origen su impulso es totalmente incierto y su energía cinética media infinita, y, por el contrario, si la partícula está en reposo su posición es totalmente incierta y su energía potencial media infinita. El estado fundamental es el mejor compromiso en términos de energía entre incerteza en la posición e incerteza en el impulso.

Las primeras autofunciones y sus correspondientes autovalores son:

$$\{ _0 = \left(\frac{m \check{S}}{f \hbar} \right)^{1/4} e^{-\frac{1}{2} \frac{m \check{S}}{\hbar} x^2} \quad v_0 = \frac{1}{2} \hbar \check{S}$$

$$\{ _1 = \left[\frac{4}{f} \left(\frac{m \check{S}}{f \hbar} \right)^3 \right]^{1/4} x e^{-\frac{1}{2} \frac{m \check{S}}{\hbar} x^2} \quad v_1 = \frac{3}{2} \hbar \check{S}$$

2. Atomo de Hidrógeno

La ecuación de Schrödinger del sistema compuesto por un núcleo de masa M y carga Ze y un electrón de masa m y carga e es:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_N^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{el}^2 - \frac{Ze^2}{|\vec{r}_{el} - \vec{R}_N|} \right] \Psi(\vec{r}_{el}, \vec{R}_N) = E \Psi(\vec{r}_{el}, \vec{R}_N)$$

Como el potencial depende sólo de la distancia entre las partículas conviene pasar de las coordenadas \vec{R}_N y \vec{r}_{el} a la coordenada relativa: $\vec{r} = \vec{r}_{el} - \vec{R}_N$ y del centro de masas:

$\vec{R}_{CM} = (m/M_T)\vec{r}_{el} + (M/M_T)\vec{R}_N$, donde $M_T = M + m$. Con este cambio de coordenadas la ecuación de Schrödinger se escribe:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M_T} \nabla_{CM}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_r} \nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{Ze^2}{r} \right] \Psi(\vec{r}, \vec{R}_{CM}) = E \Psi(\vec{r}, \vec{R}_{CM})$$

donde aparecen la masa total, $M_T = M + m$, y la masa reducida $m_r = mM / M_T$.

Dado que el potencial depende sólo de la coordenada relativa, la solución se puede escribir:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}_{CM}) = \exp(i\vec{K}_{CM} \cdot \vec{R}_{CM}) \chi(\vec{r})$$

con $\chi(\vec{r})$ autofunción del hamiltoniano:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_r} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} \right] \chi(\vec{r}) = v \chi(\vec{r})$$

siendo $v = E - \hbar^2 K_{CM}^2 / 2M_T$.

En esta ecuación \vec{r} es la posición del electrón relativa al núcleo y m_r , debido a la gran diferencia de masas, es casi igual a la masa del electrón. Por ello, es frecuente que se ignore la diferencia y que la ecuación anterior se presente directamente como la ecuación de Schrödinger del electrón (lo cual es equivalente a suponer que el núcleo tiene masa infinita).

Suprimiendo entonces el subíndice de la masa reducida y pasando a coordenadas esféricas resulta:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (r) + \frac{\hbar^2}{2mr^2} \left(\frac{\hat{l}^2}{\hbar^2} \right) - \frac{Ze^2}{r} \right] \chi(r, \theta, \phi) = v \chi(r, \theta, \phi)$$

donde \hat{l}^2 es el operador del módulo cuadrado del momento angular.

Luego, $\chi(\vec{r})$ es autofunción de un hamiltoniano que conmuta con los operadores \hat{l}^2 y \hat{l}_z y por lo tanto puede ser también autofunción de los tres operadores simultáneamente.

Como las autofunciones de los operadores \hat{l}^2 y \hat{l}_z son los armónicos esféricos, escribiendo $\chi(r, \theta, \phi) = R(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$ y reemplazando en la ecuación anterior se obtiene:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (r) + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{Ze^2}{r} \right] R(r) = v R(r)$$

que se llama *ecuación de Schrödinger radial* para el caso de un potencial central. El término proporcional al momento angular es llamado usualmente término *centrífugo*; un momento angular finito resulta siempre en una contribución repulsiva al potencial que varía como $1/r^2$. Cuanto mayor es el momento angular respecto del origen mayor es este término repulsivo y por lo tanto más difícil es encontrar el electrón en el origen.

Se ve en la ecuación radial que los autovalores de energía dependerán del número cuántico l pero no del número cuántico m ; esto es totalmente razonable porque el número m da sólo la orientación en el espacio del vector momento angular, y como en un potencial central todas las direcciones son equivalentes es de esperar que la energía del estado no dependa de este valor. En el caso particular del potencial Coulombiano sucederá sin embargo que la energía no dependerá tampoco de l , lo cual se debe a una cancelación exacta de términos que se da únicamente para este potencial. Para cualquier otro potencial central resultará que los autovalores de energía sí dependerán de l , y, siendo el término centrífugo una contribución repulsiva, serán mayores para mayores valores del momento angular.

Si en la ecuación radial se multiplican ambos miembros por r , toda la ecuación queda escrita para la función $rR(r)$; luego, en términos de este producto, la ecuación a resolver es:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{Ze^2}{r} - V \right] t(r) = 0$$

donde $t(r) = rR(r)$.

Comportamientos asintóticos

Para $r \rightarrow 0$ el término que domina en la ecuación radial es el centrífugo; reduciendo la ecuación a este término más el correspondiente a la energía cinética resulta la ecuación:

$$r^2 \frac{d^2 t}{dr^2} \approx l(l+1) t(r)$$

cuyas soluciones son: $t(r) \propto r^{-l}$ ó $t(r) \propto r^{l+1}$. En el primer caso $R(r) \propto r^{-(l+1)}$ y la función de onda tendría una divergencia en el origen, por lo que se descarta esta solución. Luego, el comportamiento asintótico correcto para $r \rightarrow 0$ es $t(r) \propto r^{l+1}$ y, consecuentemente, $R(r) \propto r^l$.

En el otro extremo, cuando $r \rightarrow \infty$, el término que domina en la ecuación radial es el último y por lo tanto:

$$\frac{d^2 t}{dr^2} \approx -\frac{2mV}{\hbar^2} t(r) \Rightarrow t(r) \propto \exp(-|r|)$$

donde $| \equiv \sqrt{-2mV/\hbar^2}$ (solución válida para los autovalores negativos).

Desarrollo en serie de potencias

Habiendo descubierto los dos comportamientos asintóticos se escribe:

$$t(r) = e^{-|r|} r^{l+1} \sum_{s=0}^{\infty} a_s r^s = e^{-|r|} \sum_{s=0}^{\infty} a_s r^{s+l+1}$$

Luego,

$$\frac{dt}{dr} = e^{-|r|} \left[- \sum_{s=0}^{\infty} a_s r^{s+l+1} + \sum_{s=0}^{\infty} a_s (s+l+1) r^{s+l} \right]$$

$$\frac{d^2 t}{dr^2} = e^{-|r|} \left[\sum_{s=0}^{\infty} a_s r^{s+l+1} - 2 \sum_{s=0}^{\infty} a_s (s+l+1) r^{s+l} + \sum_{s=0}^{\infty} a_s (s+l+1)(s+l) r^{s+l-1} \right]$$

y reemplazando en la ecuación radial resulta:

$$\sum_{s=0}^{\infty} a_s \left[2 | (s+l+1)r^{s+l} - (s+l+1)(s+l)r^{s+l-1} + l(l+1)r^{s+l-1} - \frac{2mZe^2}{\hbar^2} r^{s+l} \right] = 0$$

Reordenando términos para que quede una serie de potencias e introduciendo la definición $a_B \equiv \hbar^2 / me^2$, llamado *radio de Bohr*, se tiene:

$$\sum_{s=0}^{\infty} \left[2 | (s+l+1)a_s - (s+l+2)(s+l+1)a_{s+1} + l(l+1)a_{s+1} - 2 \frac{Z}{a_B} a_s \right] r^{s+l} = 0$$

Pidiendo que se anule cada uno de los coeficientes de esta expansión resulta la relación de recurrencia:

$$a_{s+1} = 2 | \frac{s+l+1 - Z/a_B}{(s+l+2)(s+l+1) - l(l+1)} a_s$$

Al igual que en el caso del potencial armónico, si esta serie tiene infinitos términos asintóticamente crece más rápido de lo que decrece la exponencial $\exp(-|r|)$, por lo que resulta necesario que la misma se trunque, lo cual sucede si:

$$\frac{Z}{|a_B} = n \geq l + 1$$

O sea que hay soluciones para $n = 1, 2, 3, \dots$ y para cada valor de este índice, que se llama *número cuántico principal*, sólo están permitidos los valores $l = 0, 1, \dots, n-1$.

El autovalor de energía depende sólo del número cuántico principal y es:

$$v_n = -Z^2 \frac{e^2}{a_B} \frac{1}{2n^2}$$

Los estados electrónicos están definidos entonces por tres números cuánticos: (n, l, m) correspondientes al número cuántico principal, al módulo del momento angular y a la proyección del momento angular¹, respectivamente.

Las primeras cinco autofunciones son:

$$\begin{aligned} \mathbb{E}_{100}(\vec{r}) &= \frac{1}{\sqrt{f}} \left(\frac{Z}{a_B} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_B} \\ \mathbb{E}_{200}(\vec{r}) &= \frac{1}{\sqrt{8f}} \left(\frac{Z}{a_B} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{Zr}{2a_B} \right) e^{-Zr/2a_B} \\ \mathbb{E}_{211}(\vec{r}) &= -\frac{1}{8\sqrt{f}} \left(\frac{Z}{a_B} \right)^{3/2} \frac{Zr}{a_B} e^{-Zr/2a_B} \text{sen } \theta e^{i\phi} \\ \mathbb{E}_{210}(\vec{r}) &= \frac{1}{4\sqrt{2f}} \left(\frac{Z}{a_B} \right)^{3/2} \frac{Zr}{a_B} e^{-Zr/2a_B} \cos \theta \\ \mathbb{E}_{21-1}(\vec{r}) &= \frac{1}{8\sqrt{f}} \left(\frac{Z}{a_B} \right)^{3/2} \frac{Zr}{a_B} e^{-Zr/2a_B} \text{sen } \theta e^{-i\phi} \end{aligned}$$

¹ También llamado número cuántico *magnético*, porque en presencia de un campo magnético la energía depende también de este número.

3. Molécula H_2^+

Ecuación de Schrödinger para el movimiento del electrón

Consideramos como primer punto la ecuación de Schrödinger para el movimiento del electrón en el potencial de los dos protones fijos en las posiciones (\vec{R}_1, \vec{R}_2) :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{R}_1|} - \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{R}_2|} \right] \Phi_n(\vec{r}; \vec{R}_1, \vec{R}_2) = v_n \Phi_n(\vec{r}; \vec{R}_1, \vec{R}_2)$$

Es importante notar que en esta ecuación la coordenada “cuántica” es \vec{r} ; \vec{R}_1 y \vec{R}_2 son sólo parámetros que definen el potencial.

Este problema es considerablemente más complejo que el de un electrón orbitando en torno a un solo centro (átomo de H), y sólo puede ser resuelto haciendo uso de aproximaciones. La estrategia más usada es expandir la función $\Phi_n(\vec{r}; \vec{R}_1, \vec{R}_2)$ en una base completa y luego proyectar² la ecuación de Schrödinger sobre las funciones de la base generando así un sistema de ecuaciones lineales acopladas en los coeficientes del desarrollo.

Aproximación de dos estados

La aproximación más simple es expandir la función de onda en una base compuesta por sólo dos funciones: sendas autofunciones $1s$ del átomo de H centradas en cada protón:

$$\Phi(\vec{r}; \vec{R}_1, \vec{R}_2) \approx a_1 w_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_1) + a_2 w_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_2)$$

Nótese que las funciones de esta base no son ortogonales, por lo que será necesario tener cuenta del solapamiento de las mismas (ver más abajo).

Reemplazando esta expresión en la ecuación de Schrödinger y proyectando la misma primero sobre $w_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_1)$ y luego sobre $w_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_2)$ se obtiene el siguiente par de ecuaciones:

$$\begin{aligned} a_1(v_{1s} - h_0(R)) + a_2(v_{1s}S(R) - h_1(R)) &= v(a_1 + a_2S(R)) \\ a_1(v_{1s}S(R) - h_1(R)) + a_2(v_{1s} - h_0(R)) &= v(a_1S(R) + a_2) \end{aligned}$$

donde se han definido las siguientes integrales:

$$\begin{aligned} S(R) &\equiv \int d^3r w_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_1) w_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_2) \\ h_0(R) &\equiv e^2 \int d^3r \frac{w_{1s}^2(\vec{r} - \vec{R}_{1(2)})}{|\vec{r} - \vec{R}_{2(1)}|} = e^2 \int d^3r \frac{w_{1s}^2(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{R}|} \\ h_1(R) &\equiv e^2 \int d^3r \frac{w_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_{1(2)})}{|\vec{r} - \vec{R}_{1(2)}|} w_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_{2(1)}) = e^2 \int d^3r \frac{w_{1s}(\vec{r})}{r} w_{1s}(\vec{r} - \vec{R}) \end{aligned}$$

con $\vec{R} = \vec{R}_2 - \vec{R}_1$.

El sistema de ecuaciones tiene la solución trivial (ambos coeficientes iguales a cero) a menos que se anule el determinante, de donde surgen dos autovalores de energía:

$$\begin{aligned} v_{(+)} &= v_{1s} + \frac{h_1(R) - h_0(R)}{1 - S(R)} \\ v_{(-)} &= v_{1s} - \frac{h_1(R) + h_0(R)}{1 + S(R)} \end{aligned}$$

a los que corresponden sendas funciones de onda:

² Esto significa multiplicar por la función compleja conjugada e integrar sobre \vec{r} .

$$\Phi_{(+)}(\vec{r}; \vec{R}_1, \vec{R}_2) \approx w_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_1) - w_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_2)$$

$$\Phi_{(-)}(\vec{r}; \vec{R}_1, \vec{R}_2) \approx w_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_1) + w_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_2)$$

De las definiciones hechas más arriba es evidente que tanto la integral de solapamiento, $S(R)$, como $h_0(R)$ y $h_1(R)$ tiende a cero para distancia infinita y por lo tanto ambas soluciones a distancia infinita son degeneradas: $v_{(+)} = v_{(-)} = v_{1s}$.

A una distancia grande pero finita, usando el desarrollo:

$$\frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}|} = \frac{1}{R(1 - 2\vec{r}/R\hat{R} + r^2/R^2)^{1/2}} \approx \frac{1}{R(1 - \vec{r}/R\hat{R})} \approx \frac{1}{R} \left(1 + \vec{r}/R\hat{R}\right)$$

resulta:

$$h_0(R) = e^2 \int d^3r \frac{w_{1s}^2(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{R}|} \approx \frac{e^2}{R} \left(1 + \frac{\langle \vec{r} \cdot \hat{R} \rangle_{1s}}{R}\right) = \frac{e^2}{R}$$

$$h_1(R) = e^2 \int d^3r \frac{w_{1s}(\vec{r} - \vec{R})w_{1s}(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{R}|} \approx \int d^3r w_{1s}(\vec{r} - \vec{R}) \frac{e^2}{R} \left(1 + \frac{\vec{r} \cdot \hat{R}}{R}\right) w_{1s}(\vec{r}) = \frac{e^2}{R} S(R) + V(R)$$

con lo que el comportamiento asintótico de las energías es:

$$v_{(+)} \approx v_{1s} - \frac{e^2}{R} + V(R)$$

$$v_{(-)} = v_{1s} - \frac{e^2}{R} - V(R)$$

que muestra que ambas energías primeramente se corrigen por el potencial atractivo del otro protón situado a una distancia R , y luego tienen comportamientos opuestos: mientras la energía correspondiente a la función de onda que es *suma* de las dos funciones disminuye, la correspondiente a la función de onda que es *diferencia* de las dos funciones sube en la misma cantidad. La primera se dice que es la combinación *ligante* y la segunda se dice que es la combinación *antiligante*. Evidentemente en la combinación ligante hay más densidad electrónica entre los dos protones (la combinación antiligante es exactamente cero en la mitad de la separación) y esto es lo que la hace más favorable energéticamente.

Ecuación de Schrödinger del sistema completo y separación de Born-Oppenheimer

Analizamos ahora la ecuación de Schrödinger del sistema completo, esto es donde los movimientos de los dos protones y del electrón son tenidos en cuenta en pie de igualdad:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_2^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{R}_1|} - \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{R}_2|} + \frac{e^2}{|\vec{R}_1 - \vec{R}_2|} \right] \Psi(\vec{r}, \vec{R}_1, \vec{R}_2) = E \Psi(\vec{r}, \vec{R}_1, \vec{R}_2)$$

Para avanzar en el análisis de este problema conviene dividir el hamiltoniano en dos términos, uno que contiene toda la dependencia con la coordenada electrónica, que ya fue considerado en la sección anterior:

$$\hat{H}_{el}(\vec{r}, \vec{R}_1, \vec{R}_2) \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{R}_1|} - \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{R}_2|}$$

y el resto que depende sólo de las coordenadas de los protones:

$$\hat{H}_N(\vec{R}_1, \vec{R}_2) \equiv -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_2^2 + \frac{e^2}{|\vec{R}_1 - \vec{R}_2|}$$

Suponiendo que se hubieran podido encontrar todas las autofunciones $\Phi_n(\vec{r}; \vec{R}_1, \vec{R}_2)$ del hamiltoniano electrónico para todas las posiciones de los protones, se puede usar que estas funciones forman una base completa respecto de la coordenada \vec{r} en la cual se puede desarrollar la función de onda completa $\Psi(\vec{r}, \vec{R}_1, \vec{R}_2)$ de la siguiente forma:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}_1, \vec{R}_2) = \sum A_{n'}(\vec{R}_1, \vec{R}_2) \Phi_{n'}(\vec{r}; \vec{R}_1, \vec{R}_2)$$

Al reemplazar $\Psi(\vec{r}, \vec{R}_1, \vec{R}_2)$ por esta expresión en la ecuación de Schrödinger completa resulta:

$$\sum_{n'} \left[\hat{H}_N(\vec{R}_1, \vec{R}_2) + v_{n'}(\vec{R}_1, \vec{R}_2) - E \right] A_{n'}(\vec{R}_1, \vec{R}_2) \Phi_{n'}(\vec{r}; \vec{R}_1, \vec{R}_2) = 0$$

y proyectando sobre cada una de las funciones $\Phi_n(\vec{r}; \vec{R}_1, \vec{R}_2)$, usando que las mismas son ortogonales, y recordando que $\nabla^2(fg) = g\nabla^2 f + f\nabla^2 g + 2\vec{\nabla}f \cdot \vec{\nabla}g$, resulta un sistema de ecuaciones diferenciales acopladas en los “coeficientes” $A_{n'}(\vec{R}_1, \vec{R}_2)$:

$$\begin{aligned} \left[\hat{H}_N(\vec{R}_1, \vec{R}_2) + v_n(\vec{R}_1, \vec{R}_2) - E \right] A_n(\vec{R}_1, \vec{R}_2) &= \sum_{i=1}^2 \sum_{n'} \frac{\hbar^2}{2M} A_{n'}(\vec{R}_1, \vec{R}_2) \int \Phi_n^*(\vec{r}; \vec{R}_1, \vec{R}_2) \nabla_i^2 \Phi_{n'}(\vec{r}; \vec{R}_1, \vec{R}_2) d^3r \\ &+ \sum_{i=1}^2 \sum_{n'} \frac{\hbar^2}{M} \vec{\nabla}_i A_{n'}(\vec{R}_1, \vec{R}_2) \cdot \int \Phi_n^*(\vec{r}; \vec{R}_1, \vec{R}_2) \vec{\nabla}_i \Phi_{n'}(\vec{r}; \vec{R}_1, \vec{R}_2) d^3r \end{aligned}$$

El segundo término de esta ecuación contiene elementos de matriz entre funciones $\Phi_n(\vec{r}; \vec{R}_1, \vec{R}_2)$ de los operadores de energía cinética e impulso de los protones (operadores laplaciano y gradiente, respectivamente), los que están ligados a las excitaciones electrónicas que se pueden producir por el movimiento de los núcleos. A este punto se hace la *aproximación adiabática* que consiste en suponer que el movimiento de los núcleos es infinitamente lento y que no produce excitaciones electrónicas, manteniéndose el electrón por lo tanto siempre en el estado fundamental. Matemáticamente la aproximación adiabática significa por un lado desprestigiar los términos de acoplamiento en el segundo término de la ecuación de arriba, y por otro reducir el desarrollo de $\Psi(\vec{r}, \vec{R}_1, \vec{R}_2)$ a sólo el término correspondiente al estado fundamental del hamiltoniano \hat{H}_{el} :

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}_1, \vec{R}_2) \approx A_0(\vec{R}_1, \vec{R}_2) \Phi_0(\vec{r}; \vec{R}_1, \vec{R}_2)$$

Nótese que como consecuencia de la aproximación adiabática la función de onda del sistema completo se factoriza en una parte electrónica, $\Phi_0(\vec{r}; \vec{R}_1, \vec{R}_2)$, y una parte nuclear, $A_0(\vec{R}_1, \vec{R}_2)$; esta virtual separación de los movimientos de las partículas se conoce como *separación de Born-Oppenheimer (BO)*.

Ecuación de Schrödinger para el movimiento de los protones y aproximación armónica

A partir de la aproximación adiabática la parte nuclear de la función de onda resulta ser solución de la siguiente ecuación de Schrödinger:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_2^2 + \frac{e^2}{R} + v_0(R) \right] A_{0s}(\vec{R}_1, \vec{R}_2) = E_{0s} A_{0s}(\vec{R}_1, \vec{R}_2)$$

donde $v_0(R)$ es la energía del estado fundamental del electrón cuando los núcleos están a una distancia R . Las soluciones de esta ecuación darán las energías y funciones de

onda correspondientes a los distintos estados de la molécula en los que el electrón se mantiene en el estado fundamental.

Puesto que en esta ecuación la energía potencial depende sólo de la separación entre los protones, conviene pasar de las coordenadas (\vec{R}_1, \vec{R}_2) a las coordenadas relativa y del centro de masas: $\vec{R} = \vec{R}_1 - \vec{R}_2$ y $\vec{R}_{CM} = \frac{1}{2}(\vec{R}_1 + \vec{R}_2)$, respectivamente. Con este cambio de coordenadas la ecuación se escribe:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{4M} \nabla_{CM}^2 - \frac{\hbar^2}{M} \nabla_{\vec{R}}^2 + \frac{e^2}{R} + v_0(R) \right] A_{0s}(\vec{R}_{CM}, \vec{R}) = E_{0s} A_{0s}(\vec{R}_{CM}, \vec{R})$$

cuya solución es:

$$A_{0s}(\vec{R}_{CM}, \vec{R}) = \exp(i\vec{K}_{CM} \cdot \vec{R}_{CM}) f_{0s}(\vec{R})$$

donde $f_{0s}(\vec{R})$ es solución de la ecuación:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{M} \nabla_{\vec{R}}^2 + \frac{e^2}{R} + v_0(R) \right] f_{0s}(\vec{R}) = \left(E_{0s} - \frac{\hbar^2 K_{CM}^2}{4M} \right) f_{0s}(\vec{R})$$

Siendo esta última una ecuación de Schrödinger en un potencial central, sus autofunciones serán productos de una función de onda radial por una autofunción de los operadores módulo cuadrado y proyección z del momento angular:

$$f_{0sL}(\vec{R}) = \mathfrak{R}_{0sL}(R) Y_{LM}(\theta, \phi)$$

con $Y_{LM}(\theta, \phi)$ uno de los armónicos esféricos y $\mathfrak{R}_{0sL}(R)$ solución de:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{M} \frac{1}{R} \frac{d^2}{dR^2} (R) + \frac{\hbar^2 L(L+1)}{MR^2} + \frac{e^2}{R} + v_0(R) \right] \mathfrak{R}_{0sL}(R) = \epsilon_{0sL} \mathfrak{R}_{0sL}(R)$$

donde hemos introducido $\epsilon_{0sL} = E_{0sL} - \frac{\hbar^2 K_{CM}^2}{4M}$ que es la energía correspondiente al

movimiento de los núcleos relativo al centro de masas.

Vemos que la energía potencial en la ecuación de onda radial tiene tres contribuciones: dos repulsivas correspondientes al término centrífugo que viene del momento angular y la repulsión Coulombiana de los protones, y una atractiva dada por la energía del estado fundamental del electrón. Dado que este último término no tiene una expresión explícita sencilla resulta imposible resolver la ecuación en forma general, por lo que para avanzar es necesario hacer algunas aproximaciones.

En primer lugar conviene notar que en la parte repulsiva de la energía potencial la contribución del término centrífugo es mucho más pequeña que la del término Coulombiano:

$$\frac{\hbar^2 L(L+1)}{MR^2} = \frac{e^2}{R} \frac{\hbar^2}{me^2} \frac{m}{M} \frac{L(L+1)}{R} = \frac{e^2}{R} \frac{a_B}{R} \frac{L(L+1)}{M/m} \ll \frac{e^2}{R}$$

(relación válida para $a_B \leq R$ y mientras la molécula no esté en estados rotacionales muy excitados: $L \ll \sqrt{M/m} \approx 40$). Por lo tanto comenzaremos por ignorar esta contribución.

En segundo lugar se usa que la energía potencial con una parte repulsiva que domina a distancias cortas y una atractiva que domina a distancias grandes tiene necesariamente un mínimo a alguna distancia intermedia. En el caso de la molécula H_2^+ el mínimo se produce a una distancia del orden del Angstrom y tiene una profundidad de algunos eV's. Luego, parece razonable hacer un desarrollo de la energía potencial en serie de potencias alrededor de la distancia de equilibrio:

$$U(R) = U(R_{\min}) + U'(R_{\min})(R - R_{\min}) + \frac{1}{2} U''(R_{\min})(R - R_{\min})^2 + \dots$$

El primer término de este desarrollo es naturalmente un valor constante y el segundo es cero por la propia definición de mínimo; en consecuencia, el primer término no trivial es el cuadrático, y el desarrollo sólo hasta este término se conoce como *aproximación armónica*.

Introduciendo entonces la aproximación armónica en la ecuación de onda, multiplicando ambos miembros de la misma por la función de onda radial, y definiendo la función $X_{0sL}(R) \equiv R \mathcal{R}_{0sL}(R)$ se llega a la ecuación:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{M} \frac{d^2}{dR^2} + U_0 + \frac{1}{4} M \tilde{S}^2 (R - R_{\min})^2 \right] X_{0sL}(R) = \epsilon_{0sL} X_{0sL}(R)$$

que es la ecuación de Schrödinger un oscilador armónico de masa $M/2$. Los autovalores de energía son por tanto³:

$$\epsilon_{0nL} = U_0 + \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \tilde{S}$$

que, en principio, son independientes del momento angular L . A este punto, para recuperar esta dependencia, se puede re-introducir el término de rotación como una perturbación que corrige las energías anteriores en la cantidad:

$$\Delta \epsilon_{0nL} = \left\langle 0n \left| \frac{\hbar^2 L(L+1)}{MR^2} \right| 0n \right\rangle = \frac{\hbar^2 L(L+1)}{M} \left\langle \frac{1}{R^2} \right\rangle_{0n}$$

En definitiva, la energía asociada al movimiento de los protones resulta ser:

$$E_{0nL} = \frac{\hbar^2 K_{CM}^2}{4M} + \frac{\hbar^2 L(L+1)}{M} \left\langle \frac{1}{R^2} \right\rangle_{0n} + \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \tilde{S} + U_0$$

donde se reconocen inmediatamente las contribuciones de:

- 1) la energía de cinética correspondiente a la traslación de la molécula,
- 2) la energía de rotación de los protones alrededor del centro de masas, similar a la de un rotor de momento de inercia $I = \frac{1}{2} MR_{0n}^2$,
- 3) la energía de vibración de los protones alrededor de la distancia de equilibrio y
- 4) la energía potencial que contiene la repulsión Coulombiana entre protones más la energía del electrón.

En consecuencia, se puede decir que aparte del grado de libertad “externo” asociado a la traslación de la molécula como un todo, hay tres grados de libertad “internos”:

- i) *rotacional*, con energías del orden del meV,
- ii) *vibracional*, con energías del orden de 0.1 eV y
- iii) *electrónico*, con energías del orden del eV.

La energía de unión de la molécula, definida como la diferencia entre la energía de los dos protones en reposo a distancia infinita con el electrón en el estado $1s$ de uno de ellos y la energía del estado fundamental de la molécula, se puede poner como:

$$\Delta E = v_{1s} - \left(\frac{e^2}{R_{\min}} + v_0(R_{\min}) + \frac{1}{2} \hbar \tilde{S} \right)$$

Finalmente debe decirse que cuando el número L es muy grande y el término centrífugo no se puede considerar una contribución pequeña frente al término

³ Debe notarse que la validez de la aproximación armónica (al menos para algunos estados) requiere que el cuanto de energía $\hbar \tilde{S}$ sea mucho menor que la profundidad del pozo de potencial, lo cual se puede probar usando que para una separación del orden del Angstrom la energía potencial crece del orden del eV; resulta entonces:

$$U(R_{\min} \pm 2a_B) - U_0 = \frac{1}{4} M \tilde{S}^2 (2a_B)^2 \approx eV \Rightarrow \hbar \tilde{S} \approx 0.1 eV$$

Coulombiano, los estados vibracionales comienzan a depender de este número; en este caso en lugar de hablar de estados vibracionales y rotacionales en forma separada resulta más correcto hablar de *estados rotovibracionales*.

Nota importante sobre la indistinguibilidad de los dos protones

Siendo los dos protones partículas idénticas indistinguibles de spin 1/2, su función de onda debe ser antisimétrica ante el intercambio de las mismas. Este intercambio involucra tanto las coordenadas espaciales como las de spin. La antisimetría significa que debe verificarse:

$$A_{0s}(\vec{R}_2, \vec{R}_1)Z(S_2, S_1) = -A_{0s}(\vec{R}_1, \vec{R}_2)Z(S_1, S_2)$$

donde $Z(S_1, S_2)$ es la parte de la función de onda que depende de las proyecciones de los spines de los protones. Como los dos spines pueden formar una configuración singlete (spin total 0, degeneración 1) o triplete (spin total 1, degeneración 3), que son antisimétrica y simétrica respectivamente ante el intercambio de spines, las funciones de onda espacial deberán ser simétrica y antisimétrica, respectivamente, ante el intercambio de las coordenadas:

$$Z^S(S_2, S_1) = -Z^S(S_1, S_2) \Rightarrow A_{0s}^S(\vec{R}_2, \vec{R}_1) = +A_{0s}^S(\vec{R}_1, \vec{R}_2)$$

$$Z^T(S_2, S_1) = +Z^T(S_1, S_2) \Rightarrow A_{0s}^T(\vec{R}_2, \vec{R}_1) = -A_{0s}^T(\vec{R}_1, \vec{R}_2)$$

Siendo $A_{0s}(\vec{R}_1, \vec{R}_2) = \exp[i\vec{K}_{CM} \cdot \frac{1}{2}(\vec{R}_1 + \vec{R}_2)] f_{0s}(\vec{R}_1 - \vec{R}_2)$, la simetría o antisimetría ante el intercambio de las coordenadas espaciales resulta en que las funciones $f(\vec{R})$ deben satisfacer la siguiente propiedad:

$$f_{0s}^S(-\vec{R}) = f_{0s}^S(\vec{R}) \quad f_{0s}^T(-\vec{R}) = -f_{0s}^T(\vec{R})$$

es decir que las funciones $f(\vec{R})$ deben ser pares o impares ante inversión de la coordenada. Finalmente, como estas funciones son producto de una función de R , que es par ante inversión de la coordenada, por un armónico esférico, que ante inversión de la coordenada se multiplica por $(-1)^L$, el requerimiento que la función de onda total sea antisimétrica resulta en los siguientes dos casos⁴:

- 1) si los spines nucleares forman un estado singlete, L debe ser par, y
- 2) si los spines nucleares forman un estado triplete, L debe ser impar.

⁴ Ver “Statistical Mechanics”, R.K. Pathria, p. 148.

Potencial periódico

El problema del movimiento de los electrones de un sólido es sumamente complejo por las interacciones entre los mismos. En la mayoría de los tratamientos aproximados, sin embargo, es necesario resolver una ecuación de Schrödinger de un solo electrón:

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

donde $V(\vec{r})$ es un potencial con la periodicidad del cristal: $V(\vec{r} + \vec{R}) = V(\vec{r})$, siendo \vec{R} uno de los vectores de la red de Bravais del cristal (i.e. uno de los vectores de traslación de la red que la llevan a coincidir consigo misma). En virtud de esta periodicidad, el potencial se puede expandir en términos de los vectores \vec{G} que componen la red recíproca de la red de Bravais: $V(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} a_{\vec{G}} \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r})$.

La estrategia para encontrar las soluciones de la ecuación de Schrödinger será expandir $\psi(\vec{r})$ en la base de ondas planas y luego proyectar la ecuación sobre cada onda plana para encontrar las relaciones entre los coeficientes de la expansión.

Condiciones de contorno de Born-Von Karman

Antes de continuar resulta conveniente considerar las condiciones de contorno que debe satisfacer $\psi(\vec{r})$. Esto por un lado hará que aparezca el volumen del cristal en las ecuaciones, y por otro producirá a una discretización de los vectores de onda que intervienen en la expansión en ondas planas, la que resulta indispensable para poder comparar el número de soluciones de la ecuación de Schrödinger con el número de electrones en el sólido.

La condición de contorno consiste en decir como ha de ser la función de onda en los bordes del cristal. Sin embargo, en la suposición que la variación de la función de onda en los bordes no ha de cambiar substancialmente el carácter de las soluciones en el interior del cristal, existe una cierta libertad en la elección de esta condición. La condición de contorno de uso más general es pedir que:

$$\psi(x + L_x, y + L_y, z + L_z) = \psi(x, y, z)$$

donde (L_x, L_y, L_z) son las dimensiones del sólido en las tres direcciones del espacio.

Estas condiciones se llaman condiciones de contorno cíclicas o de Born-Von Karman. Nótese que estas condiciones de contorno tienen la “notable” capacidad de combinar dos propiedades del sólido que en principio son excluyentes: la periodicidad y la finitud.

Tratamiento en 1D

En una dimensión la ecuación de Schrödinger se reduce a:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \psi(x) = E \psi(x)$$

donde $V(x+a) = V(x)$ siendo $a = nd$ un “vector de la red de Bravais” (d es el “parámetro de red”, i.e. si N es el número de celdas unidad que componen el cristal resulta $L = Nd$). En virtud de esta propiedad el potencial se puede escribir como:

$$V(x) = \sum_g V(g) \exp(igx)$$

donde $g = m(2\pi/d)$ son los vectores de la red recíproca (notar que $g_1 = 2\pi/d$ resulta ser el parámetro de red de la red recíproca).

Como de la condición de contorno resulta que $\psi(x)$ es periódica con un período igual al tamaño del cristal, su expansión en ondas planas también se reduce a un subconjunto de vectores de onda:

$$\psi(x) = \sum_q c(q) \exp(iqx)$$

donde $q = m(2\pi / Nd)$ son los vectores de onda permitidos por la condición de contorno.

Reemplazando en la ecuación de Schrödinger $V(x)$ y $\psi(x)$ por sus expansiones resulta:

$$\left(\frac{\hbar^2 q^2}{2m} - v \right) \sum_q c(q) \exp(iqx) + \sum_g V(g) \sum_q c(q) \exp[i(q+g)x] = 0$$

y proyectando sobre cada una de las ondas planas se obtiene un sistema de ecuaciones lineales acopladas para los coeficientes $c(q)$ que, junto a la condición de normalización, permite determinar los mismos y la energía.

La simetría particular del potencial permite en este caso avanzar un paso más en el análisis; proyectando sobre la onda $\exp(ikx)$ se obtiene:

$$\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - v \right) c(k) + \sum_g V(g) c(k-g) = 0$$

En esta ecuación se observa que el coeficiente de la onda $\exp(ikx)$ se acopla sólo con los coeficientes de las ondas cuyos vectores de onda difieren de k en un vector de la red recíproca. Por lo tanto, proyectando sobre los demás vectores de onda conectados a k a través de un vector g se obtiene un sistema de ecuaciones acopladas que contiene sólo los coeficientes de estas ondas. Resolviendo estas ecuaciones y haciendo cero todos los demás coeficientes (i.e. los de las ondas con vectores $q \neq k+g$), se obtiene como solución de la ecuación de Schrödinger de un electrón en un potencial periódico:

$$\psi(x) = \sum_g c(k+g) \exp[i(k+g)x]$$

que se llama *función de onda de Bloch*.

Si en la expresión anterior se separa el factor $\exp(ikx)$, la suma da como resultado una función con la periodicidad del cristal, y por lo tanto la función de Bloch también se suele escribir como:

$$\psi(x) = \exp(ikx) u_k(x)$$

con $u_k(x+a) = u_k(x)$.

De esta expresión resultan dos resultados importantes:

- i) la densidad de carga $|\psi(x)|^2$ tiene la periodicidad del cristal, y
- ii) la función de Bloch no es periódica pero satisface una condición particular:

$$\psi(x+a) = \exp(ika) \psi(x)$$

que se llama *condición de Bloch*.

Volviendo a la determinación de los coeficientes y del autovalor de energía, se tiene el siguiente sistema de (infinitas) ecuaciones lineales acopladas:

$$\begin{pmatrix} \dots & \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V(0) - v & V(-g_1) & V(-2g_1) & \dots \\ \dots & V(g_1) & \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V(0) - v & V(-g_1) & \dots \\ \dots & \dots & V(g_1) & \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V(0) - v & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c(k) \\ c(k + g_1) \\ c(k + 2g_1) \\ \dots \end{pmatrix} = 0$$

cuya única solución es todos los coeficientes nulos a menos que se anule el determinante. La condición para no obtener la solución nula es entonces:

$$\det(v) = 0$$

que constituye la ecuación para determinar los (infinitos) autovalores de energía. A cada autovalor de energía corresponde un conjunto de coeficientes y la correspondiente función de Bloch solución de la ecuación de Schrödinger. Hay por lo tanto infinitas soluciones con el mismo conjunto de vectores $\{k + g\}$.

Puesto que cada conjunto de vectores $\{k + g\}$ queda unívocamente definido dando uno de sus vectores, se elige por convención identificar el conjunto con el vector de menor módulo, el que ha de caer en el intervalo simétrico en torno del origen $[-\frac{1}{2}g_1, +\frac{1}{2}g_1]$ que se llama “Primera zona de Brillouin” del espacio recíproco (1ZB).

Luego, para cada vector permitido en la 1ZB hay asociado un conjunto de vectores $\{k + g\}$, y asociado al mismo infinitas funciones de Bloch con sus correspondientes autovalores de energía. Numerando los autovalores con un índice n , cada solución de la ecuación de Schrödinger resulta entonces definida por dos índices o números cuánticos: el vector de onda k dentro de la 1ZB y el índice n que suele llamarse *índice de banda*. Las soluciones son entonces del tipo:

$$\psi_{nk}(x) = \sum_g c_n(k + g) \exp[i(k + g)x] = \exp(ikx) u_{nk}(x)$$

con autovalor $v_n(k)$ y k un vector dentro de la 1ZB.

Dado que los vectores permitidos en la 1ZB forman casi un continuo, al graficar los autovalores de energía en función de k resultan una serie de curvas separadas en los bordes de la 1ZB; cada curva es referida como una *banda de energía* y cada separación como *gap* o *brecha de energía*. El conjunto de las todas las curvas recibe el nombre de *estructura de bandas* del material.⁵

Finalmente, resulta importante notar que la 1ZB contiene N vectores de onda k , y por lo tanto el número de estados electrónicos en una banda es igual al número de celdas unidad del cristal.

⁵ “Banda” y “brecha” de energía suelen usarse también con los siguientes significados: el intervalo entre las energías mínima y máxima de una curva define una “banda de energía en la cual existen condiciones de propagación de electrones” (i.e. existen soluciones de la ecuación de Schrödinger con esas energías), y, asimismo, el intervalo entre la máxima energía de una curva y la mínima energía de la siguiente define una “brecha de energía en la cual no existen condiciones de propagación de electrones” (i.e. no hay soluciones de la ecuación de Schrödinger con esas energías)