

# Capítulo 1

## Repaso de mecánica cuántica.

El punto de partida para el estudio de los átomos, las moléculas y los sólidos es la mecánica cuántica. Suponemos que el estudiante ha tenido un curso introductorio en la materia, y que ha resuelto algunos de los sistemas básicos, como el pozo cuadrado infinito de potencial o el oscilador armónico. En este capítulo haremos un breve repaso de los principales resultados de la mecánica cuántica, mismos que serán utilizados a lo largo de todo el curso.

### 1.1. Función de onda.

De acuerdo a la mecánica cuántica toda la información sobre un sistema físico se encuentra en su función de onda  $\psi$ . En principio  $\psi$  es función del tiempo, de las coordenadas de las  $N$  partículas que componen al sistema y también, como veremos más adelante, de coordenadas "intrínsecas" como el espín de cada partícula, que denotamos por  $\chi$ . La interpretación de esta función de onda es la siguiente:  $|\psi(\vec{r}_1, \chi_1, \vec{r}_2, \chi_2, \dots, \vec{r}_N, \chi_N, t)|^2 dV_1 dV_2 \dots dV_N$  es la probabilidad de encontrar al tiempo  $t$  al sistema con la partícula 1 en el volumen  $dV_1$  alrededor de la posición  $\vec{r}_1$  y con el valor de la coordenada intrínseca  $\chi_1$ , la partícula 2 en el volumen  $dV_2$  alrededor de la posición  $\vec{r}_2$  y con el valor  $\chi_2, \dots$  y la partícula  $N$  en el volumen  $dV_N$  alrededor del punto  $\vec{r}_N$  con valor  $\chi_N$ . De esta interpretación se desprende que para un sistema ligado, localizado en una región finita del espacio, la función de onda  $\psi$  satisface la condición de normalización

$$\sum_{\chi} \int dV_1 \int dV_2 \dots \int dV_N |\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t)|^2 = 1 \quad (1.1)$$

donde las integrales se calculan sobre los volúmenes completos que pueden ser ocupados por cada una de las partículas y la suma se efectúa sobre todos los valores posibles de las coordenadas intrínsecas  $\chi_i$ .

## 1.2. Ecuación de Schroedinger.

La evolución de la función de onda está dada por la ecuación de Schroedinger

$$\hat{H}\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad (1.2)$$

donde  $\hat{H}$  es el Hamiltoniano del sistema. En los sistemas que estudiaremos en estas notas el Hamiltoniano se puede obtener de la expresión clásica para la energía no-relativista del sistema

$$E_{clas} = T + V \quad (1.3)$$

donde

$$T = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} \quad (1.4)$$

es la energía cinética y la energía potencial  $V$  se puede escribir como la suma de las energías potenciales de cada partícula en un potencial externo más potenciales de interacción entre pares de partículas

$$V = \sum_{i=1}^N U(\vec{r}_i) + \sum_{i<j} v(\vec{r}_{ij}) \quad (1.5)$$

El operador Hamiltoniano del sistema se obtiene de la expresión 1.3 haciendo la substitución  $\vec{p}_i \rightarrow -i\hbar \nabla_i$ . Este es el primer ejemplo de la substitución de las variables dinámicas clásicas por *operadores* en mecánica cuántica. El Hamiltoniano no-relativista del sistema de  $N$  partículas es entonces

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + U(\vec{r}_i) \right] + \sum_{i<j} v(\vec{r}_{ij}) \quad (1.6)$$

y por tanto la ecuación de Schroedinger (ec. 1.2) es una ecuación diferencial para la función de onda  $\psi$ .

### 1.3. Operadores.

De acuerdo a la mecánica cuántica una descripción del sistema se obtiene del conocimiento de la función de onda  $\psi$ . Y la descripción cuántica es necesariamente probabilística. Si realizamos mediciones independientes de una magnitud física  $O$  a la que se asocia el operador  $\hat{O}$  en sistemas idénticos, todos ellos con la misma función de onda  $\psi$ , en general obtendremos resultados diferentes. La mecánica cuántica nos dice que el valor esperado de una medición de la magnitud asociada al operador  $\hat{O}$  se obtiene con la función de onda a partir de

$$\langle \hat{O} \rangle = \int \psi^* \hat{O} \psi dV \quad (1.7)$$

donde hemos simplificado la notación para la integral, que debe realizarse sobre todos los volúmenes de las coordenadas de las partículas que componen el sistema, y también debe de sumarse sobre los valores posibles de las coordenadas intrínsecas  $\chi_i$ .

El único caso en que una medición de la magnitud  $O$  da un resultado único es cuando la función de onda satisface

$$\hat{O}\psi = o\psi \quad (1.8)$$

donde  $o$  es un número. Se dice entonces que  $\psi$  es una eigenfunción del operador  $\hat{O}$  con eigenvalor  $o$ . El resultado de una medición es igual al valor esperado de  $\hat{O}$ , que a su vez es

$$\langle \hat{O} \rangle = \int \psi^* \hat{O} \psi dV = o \int |\psi|^2 dV = o \quad (1.9)$$

donde hemos usado la condición de normalización de la función de onda.

En este punto es importante hacer una lista de algunos operadores cuánticos que provienen de magnitudes físicas clásicas. Los operadores correspondientes a la posición  $\vec{r}$ , el momento lineal  $\vec{p}$  y el momento angular orbital  $\vec{\ell}$  son

$$\begin{aligned} \vec{r} &\rightarrow \vec{r} \\ \vec{p} &\rightarrow -i\hbar\nabla \\ \vec{\ell} = \vec{r} \times \vec{p} &\rightarrow -i\hbar\vec{r} \times \nabla \end{aligned} \quad (1.10)$$

Si conocemos la función de onda de un sistema podemos calcular el valor esperado de cualquiera de estos operadores o de cualquier otro operador que

sea una combinación de estos operadores. En particular, el Hamiltoniano del sistema es uno de estos operadores.

Se define el conmutador de dos operadores  $\hat{O}$  y  $\hat{P}$  como

$$[\hat{O}, \hat{P}] = \hat{O}\hat{P} - \hat{P}\hat{O} \quad (1.11)$$

donde se supone que los operadores actúan sobre una función arbitraria a su derecha. En caso de que el conmutador sea igual a cero se tiene que  $\hat{O}\hat{P} = \hat{P}\hat{O}$  y se dice que los dos operadores conmutan.

Se dijo antes que si se mide una variable dinámica asociada a un operador se obtendrá como resultado uno de sus eigenvalores. También dijimos que solo cuando el sistema está preparado en una de las eigenfunciones del operador se obtiene como resultado de la medición un valor único, que es el eigenvalor correspondiente. Aquí señalaremos que no es posible preparar a un sistema físico en una eigenfunción de dos variables dinámicas que corresponden a operadores que no conmutan. O de manera equivalente, no se pueden medir con exactitud las variables dinámicas que corresponden a operadores que no conmutan. Por el contrario, si se tiene un conjunto de operadores  $\hat{O}_1, \hat{O}_2, \dots$ , de operadores que conmutan entonces es posible preparar al sistema en un estado cuya función de onda es, al mismo tiempo, eigenfunción de cada uno de estos operadores.

## 1.4. Estados Estacionarios.

Supongamos ahora que el Hamiltoniano no depende del tiempo. Podemos entonces buscar una solución de la ecuación de Schroedinger que es el producto de dos funciones. Una de ellas que depende únicamente de las coordenadas espaciales, y la otra depende solo del tiempo. Esto es

$$\psi(\vec{r}, t) = \phi(\vec{r})T(t) \quad (1.12)$$

Se puede demostrar directamente que la función

$$T(t) = \exp\left(-\frac{iE}{\hbar}t\right) \quad (1.13)$$

es la solución para la función que depende del tiempo y que la función  $\phi$  que depende de las coordenadas espaciales debe satisfacer la ecuación de Schroedinger independiente del tiempo

$$\hat{H}\phi = E\phi \quad (1.14)$$

que es una ecuación de *eigenvalores*. La eigenfunción del Hamiltoniano es la función de onda  $\phi$  y el eigenvalor es el valor de la energía del sistema  $E$ . Se encuentra así la solución de *estado estacionario* de la ecuación de Schroedinger.

En general para un sistema ligado se obtiene un conjunto discreto de eigenvalores y eigenfunciones  $\{E_i, \phi_i\}$  para la ecuación de Schroedinger independiente del tiempo. Se puede demostrar que si  $E_i, \phi_i$  y  $E_j, \phi_j$  son elementos de ese conjunto, con  $E_i \neq E_j$  entonces

$$\int \phi_i^* \phi_j dV = \delta_{ij} \quad (1.15)$$

y decimos que las funciones forman un conjunto *ortonormal*. También se puede demostrar que cualquier función "bien comportada" puede ser escrita como combinación lineal de este conjunto de eigenfunciones. Esto es, se pueden obtener los coeficientes del desarrollo de la función  $f$ :

$$f = \sum_i c_i \phi_i \quad (1.16)$$

para ello multiplicamos ambos miembros de esta ecuación por el complejo conjugado de una de las funciones del conjunto ortonormal (por decir  $\phi_j^*$ ) e integramos sobre todo el espacio. Suponemos que podemos invertir el orden de la suma y la integral en el miembro derecho y empleamos la relación de ortonormalidad, resultando

$$c_j = \int \phi_j^* f dV \quad (1.17)$$

Si además la función  $f$  está normalizada, entonces se satisface

$$1 = \int f^* f dV = \sum_{i,j} c_i^* c_j \int \phi_i^* \phi_j dV = \sum_i |c_i|^2 \quad (1.18)$$

El problema de obtener los eigenvalores y las eigenfunciones del operador  $\hat{O}$  se puede replantear bajo esta perspectiva. Supongamos que  $f$  es una eigenfunción del operador  $\hat{O}$ . Escribimos la relación de eigenvalores en la base  $\{\phi_i\}$

$$\hat{O}f = \sum_i c_i \hat{O}\phi_i = of = o \sum_i c_i \phi_i \quad (1.19)$$

Nuevamente multiplicamos ambas sumas por el complejo conjugado de una de las funciones del conjunto  $\{\phi_i\}$  e integramos, resultando

$$\sum_i O_{ji} c_i = \sum_i o \delta_{ji} c_i \quad (1.20)$$

donde el elemento de matriz del operador  $O_{ji}$  es

$$O_{ji} = \int \phi_j^* \hat{O} \phi_i dV \quad (1.21)$$

Entonces el problema de obtener los eigenvalores y las eigenfunciones del operador  $\hat{O}$  es equivalente al problema de obtener los eigenvectores  $c_i$  y los eigenvalores  $o$  de la matriz formada por los elementos  $O_{ji}$ . La condición que deben de satisfacer los eigenvalores está dada por la ecuación característica

$$\det(O - oI) = 0 \quad (1.22)$$

## 1.5. Soluciones aproximadas.

Veremos más adelante que en la mayor parte de los casos que estudiaremos la ecuación de Schroedinger no tiene una solución analítica cerrada. Entonces será necesario encontrar soluciones aproximadas que permitan obtener funciones de onda y valores de la energía, también aproximados, al menos para algunos estados del sistema. En esta sección enunciaremos dos métodos que se emplean para obtener soluciones aproximadas a la ecuación de Schroedinger.<sup>1</sup> En ambos casos se presentarán los resultados sin demostrarlos de manera rigurosa. El lector interesado puede encontrar discusiones más detalladas en cualquier texto de mecánica cuántica.

### 1.5.1. Teoría de perturbaciones independiente del tiempo.

El primer método aproximado es la teoría de perturbaciones independiente del tiempo. Escribimos la ecuación de Schroedinger  $\hat{H}\psi = \mathcal{E}\psi$ , y suponemos que podemos escribir el Hamiltoniano del sistema como

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \mathcal{V} = \hat{H}_0 + \lambda\mathcal{U} \quad (1.23)$$

donde  $\hat{H}_0$  es un Hamiltoniano del que conocemos su conjunto de eigenvalores y eigenfunciones  $\{E_i^0, \phi_i\}$  y el potencial  $\mathcal{V}$  es "pequeño". De hecho reescribimos este potencial como  $\lambda\mathcal{U}$  para indicar mediante el parámetro  $\lambda$ , con  $0 \leq \lambda < 1$ , la "pequeñez" de la perturbación.

<sup>1</sup>Los dos métodos se emplean para resolver la ecuación independiente del tiempo. En el capítulo 6 se presentarán técnicas para la solución aproximada de la ecuación de Schroedinger dependiente del tiempo.

Escribimos la función de onda del nuevo Hamiltoniano como una superposición de eigenfunciones del Hamiltoniano no perturbado  $\hat{H}_0$ :

$$\psi = \sum_i c_i \phi_i \quad (1.24)$$

y la sustituimos en la ecuación de Schroedinger:

$$\hat{H} \sum_i c_i \phi_i = [\hat{H}_0 + \lambda \mathcal{U}] \sum_i c_i \phi_i = \mathcal{E} \sum_i c_i \phi_i \quad (1.25)$$

Ahora aplicamos los operadores a cada término de la suma, recordando que  $\hat{H}_0 \phi_i = E_i^0 \phi_i$ :

$$\left[ \sum_i c_i E_i^0 \phi_i + \lambda \sum_i \mathcal{U} c_i \phi_i \right] = \mathcal{E} \sum_i c_i \phi_i \quad (1.26)$$

Multiplicamos ambos miembros de esta ecuación por una de las funciones  $\phi_j$ , integramos y utilizamos la ortogonalidad de las funciones de onda, resultando:

$$(E_j^0 - \mathcal{E}) c_j + \lambda \sum_i c_i \mathcal{U}_{ji} = 0 \quad (1.27)$$

donde el elemento de matriz de la perturbación

$$\mathcal{U}_{ji} = \int \phi_j^* \mathcal{U} \phi_i dV \quad (1.28)$$

Tenemos una ecuación 1.27 para cada estado  $i$  del sistema.

En teoría de perturbaciones se hace un desarrollo de las energías y de los coeficientes  $c_i$  en series de potencias del parámetro  $\lambda$ . Para empezar si  $\lambda = 0$  se tiene el Hamiltoniano sin perturbar. Para el estado  $k$  de  $\hat{H}_0$  sabemos que  $\mathcal{E} = E_k^0$  y  $c_i = \delta_{ik}$ . Utilizamos estos valores como punto de partida del desarrollo en serie de potencias:

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= E_k^0 + E^{(1)} \lambda + E^{(2)} \lambda^2 + \dots \\ c_i &= \delta_{ik} + c_i^{(1)} \lambda + c_i^{(2)} \lambda^2 + \dots \end{aligned} \quad (1.29)$$

Se sustituyen estas expansiones en la ecuación 1.27

$$\begin{aligned} \left[ E_j^0 - (E_k^0 + E^{(1)} \lambda + E^{(2)} \lambda^2 + \dots) \right] (\delta_{jk} + c_j^{(1)} \lambda + c_j^{(2)} \lambda^2 + \dots) \\ + \lambda \sum_i (\delta_{ik} + c_i^{(1)} \lambda + c_i^{(2)} \lambda^2 + \dots) \mathcal{U}_{ji} = 0 \end{aligned} \quad (1.30)$$

y se agrupan los términos de acuerdo a la potencia de  $\lambda$ , que es la que determina el orden de perturbación. Veamos que sucede cuando se iguala a cero el coeficiente de cada potencia de  $\lambda$ . A orden cero se tiene

$$(E_j^0 - E_k^0) \delta_{jk} = 0 \quad (1.31)$$

que es una identidad. Esto justifica la selección del primer término en la expansión de la energía y del coeficiente  $c_j$ . Para anular el coeficiente de la primera potencia de  $\lambda$  se debe satisfacer:

$$(E_j^0 - E_k^0) c_j^{(1)} - E^{(1)} \delta_{jk} + \mathcal{U}_{jk} = 0 \quad (1.32)$$

Se tienen dos posibilidades. Si  $j = k$  el primer término se anula, resultando la corrección a primer orden de la energía

$$E_j^{(1)} = \mathcal{U}_{jj} \quad (1.33)$$

Esta expresión dice que a primer orden la corrección a la energía es el valor esperado de la perturbación. Por otra parte, si  $j \neq k$  el segundo término es el que se anula, obteniéndose el coeficiente a primer orden

$$c_j^{(1)} = \frac{\mathcal{U}_{jk}}{E_k^0 - E_j^0} \quad (1.34)$$

Se puede continuar el desarrollo a órdenes superiores. En particular nos interesa la corrección a segundo orden de la energía, que resulta (demostrarlo):

$$E_j^{(2)} = \sum_{j \neq k} \frac{|\mathcal{U}_{jk}|^2}{E_j^0 - E_k^0} \quad (1.35)$$

Estos resultados para teoría de perturbaciones son válidos siempre y cuando el conjunto de energías no sea degenerado o casi-degenerado.<sup>2</sup> Esto es, para poder calcular 1.34 se necesita que  $E_i \neq E_j$ . En caso de que haya un subconjunto de eigenfunciones de  $\hat{H}_0$  degeneradas o casi-degeneradas la teoría de perturbaciones indica que hay que calcular los elementos de matriz del operador de perturbación  $\mathcal{V}$  en este subconjunto

$$\mathcal{V}_{ij} = \int \phi_i^* \mathcal{V} \phi_j dV \quad (1.36)$$

---

<sup>2</sup>Decimos que un conjunto de estados sometidos a una perturbación es casi-degenerado cuando los elementos de matriz de la perturbación son comparables en magnitud con las separaciones de las energías.

para luego diagonalizar la matriz correspondiente. En el capítulo 5 tendremos oportunidad de ilustrar el uso de la teoría de perturbaciones de estados degenerados cuando estudiemos el efecto Stark en hidrógeno.

### 1.5.2. Método variacional.

El segundo método aproximado para calcular el estado base (o de más baja energía) de un sistema se basa en el principio variacional de la mecánica cuántica que establece que para un Hamiltoniano  $\hat{H}$  y una función *arbitraria* y no necesariamente normalizada  $u$  el valor esperado del Hamiltoniano dividido entre la norma de la función es necesariamente mayor o igual a la energía del estado base. Esto es

$$\frac{\int u^* \hat{H} u dV}{\int |u|^2 dV} \geq E_0 \quad (1.37)$$

Para probar esta afirmación hacemos la expansión de  $u$  en eigenfunciones de  $\hat{H}$

$$u = \sum_i c_i \phi_i \quad (1.38)$$

y le aplicamos el Hamiltoniano

$$\hat{H} u = \sum_i c_i E_i \phi_i \quad (1.39)$$

donde hemos supuesto que la energía del estado  $\phi_i$  es  $E_i$ . Ahora calculamos el valor esperado del Hamiltoniano con la función  $u$ .

$$\int u^* \hat{H} u dV = \sum_{i,j} c_j^* c_i E_i \int \phi_j^* \phi_i dV = \sum_{i,j} c_j^* c_i E_i \delta_{i,j} \quad (1.40)$$

Para la segunda igualdad usamos la relación de ortonormalidad de las eigenfunciones de  $\hat{H}$ . La doble suma se colapsa entonces y podemos escribir

$$\int u^* \hat{H} u dV = \sum_i |c_i|^2 E_i \quad (1.41)$$

y como  $E_0$  es el menor eigenvalor la suma del lado derecho satisface

$$\sum_i |c_i|^2 E_i \geq \sum_i |c_i|^2 E_0 \quad (1.42)$$

Por último, la suma  $\sum_i |c_i|^2$  es igual a la norma de la función  $u$  (demostrarlo), por lo que

$$\int u^* \hat{H} u dV \geq E_0 \int |u|^2 dV \quad (1.43)$$

que es lo que queríamos demostrar.

Ahora, podemos utilizar este principio variacional con una función de prueba  $u$  que depende de uno o varios parámetros para obtener el mínimo de

$$\frac{\int u^* \hat{H} u dV}{\int |u|^2 dV} \quad (1.44)$$

en función de esos parámetros. Se obtiene así una aproximación a la función de onda y una cota superior a la energía del sistema.

Con esta muy breve revisión de algunos resultados de la mecánica cuántica concluimos la introducción y suponemos que estamos en condiciones de aplicarlos al estudio de los átomos, las moléculas y los sólidos.