

Esta hoja y las sucesivas las iré poniendo en <http://matematicas.uam.es/~fernando.chamizo/supervision/TFG/tfg.html> donde también hay una lista de la propuesta inicial de los contenidos. La fuente \LaTeX , en los ficheros `LS21hoja*.tex`, te será muy útil como plantilla y para poder copiar fórmulas y referencias, sobre todo si al principio tienes menos soltura con \LaTeX . Más o menos imita el formato del trabajo que se indica en la guía docente en cuanto a márgenes y tamaño de letra. Es totalmente necesario que tengas acceso cuanto antes a \LaTeX , o bien porque lo instales en tu ordenador o bien porque te registres en Overleaf sin instalar nada (<https://www.overleaf.com/>).

Por si te sirve de algo, en <http://matematicas.uam.es/~fernando.chamizo/computer/latex/latex.html> hay una guía de \LaTeX desde cero que escribí para un curso y una colección de algunos trucos más avanzados. Para que nos podamos comunicar, es fundamental que tengas conocimientos básicos de \LaTeX .

Pasando a generalidades sobre tu trabajo, el objetivo es llegar a una justificación del Hamiltoniano de la estructura fina, que es el que gobierna el átomo de hidrógeno relativista. Desde el punto de vista clásico no relativista, el electrón de un átomo de hidrógeno tiene energía cinética $\frac{1}{2}mv^2$ y una energía potencial $-Ke^2/r$ donde e es la carga del electrón, r la distancia al núcleo y K la constante Coulomb. Sumándolas, se tiene la energía total. En cierto modo, este es el Hamiltoniano y hay una manera para adaptarlo al mundo cuántico obteniendo los niveles de energía y los orbitales. En términos clásicos, el electrón en su órbita va lo bastante deprisa como para que sufra pequeños efectos relativistas pero resulta que considerar el Hamiltoniano clásico relativista y adaptarlo al mundo cuántico directamente, ya no funciona. La teoría que combina relatividad y física cuántica, llamada *teoría cuántica de campos* (abreviada por sus siglas en inglés QFT) es complicadísima y no justificada del todo matemáticamente. Por ejemplo, uno de los *Millennium Prize Problems*, todavía abierto, está relacionado con una parte de su justificación. El Hamiltoniano de la estructura fina es una solución de conveniencia. Sin entrar en las complicaciones de la QFT, es suficiente para reflejar las correcciones relativistas cuánticas del átomo de hidrogeno en primera aproximación. A pesar de que no se pueda deducir matemáticamente como un teorema, se necesitan bastantes matemáticas, y por supuesto física, para llegar a él, que justifican con creces un trabajo de fin de grado.

El objetivo de esta hoja es que aprendas, o recuerdes, cómo se usan los Hamiltonianos en mecánica cuántica básica, a través de la ecuación de Schrödinger.

Te contaré informalmente un poco las ideas fundamentales para que te sea más sencillo leer con más cuidado lo que te sugeriré después. Seguramente todo o casi todo lo sepas, aun así, es posible que el enfoque te aporte algo.

Inicialmente, la mecánica cuántica fue una mecánica fundamentalmente ondulatoria, que propugnaba que las partículas eran en realidad superposiciones de ondas. La fórmula de Planck

$E = h\nu$ y la de de Broglie $\lambda = h/p$, que supongo que te suenan¹, sugieren que las “ondas puras” que corresponden a una energía y momento definidos son de la forma $\sin(2\pi(px - Et))$ o $\cos(2\pi(px - Et))$. Al principio, antes de su famoso artículo [5], Schrödinger estuvo un poco preocupado porque las ondas fueran funciones reales [4] pero en cierto punto se percató de que lo adecuado era combinar ambas posibilidades en una onda compleja a través de la fórmula de Euler $e^{ix} = \cos x + i \sin x$. Con ello, las ondas fundamentales son $\phi(x, t) = e^{i(px - Et)/\hbar}$ con $\hbar = h/2\pi$ la constante de Planck reducida, que es la que más se usa en la actualidad. Desde el punto de vista clásico, la energía de una partícula de masa m es $E = \frac{1}{2m}p^2 + V$ con $V = V(x, t)$ la energía potencial. Esta expresión, como función del momento, posición y quizá del tiempo, se dice que es el Hamiltoniano clásico H . La relación $E = H$ se escribe en términos de ϕ como

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi = E\phi = \left(\frac{1}{2m}p^2 + V \right) \phi = \frac{1}{2m} \left(-i \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 \phi + V\phi$$

donde el cuadrado en el operador derivada quiere decir que hay que aplicarlo dos veces. Esto sugiere transformar el H clásico en un operador en el que p pase a ser $-i\frac{\partial}{\partial x}$ y V el operador multiplicar por V . De esta forma, se llega a la *ecuación de Schrödinger*

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = H\Psi \quad \text{con} \quad H = \frac{1}{2m}p^2 + V$$

donde interpretamos H como operador (a menudo se escribe \hat{H} y \hat{p} para distinguir los operadores Hamiltoniano y momento de sus contrapartidas clásicas H y p , aunque yo no lo haré aquí). Esta Ψ es la onda correspondiente a la partícula, llamada *función de onda*, que puede estar compuesta por la superposición de muchas ϕ . Si en vez de tener una partícula que se mueve en un espacio unidimensional, $x \in \mathbb{R}$, tenemos situaciones más generales, por ejemplo sistemas de partículas en \mathbb{R}^3 , el Hamiltoniano puede ser más complicado pero la ecuación de Schrödinger es válida siempre que consideremos el ámbito no relativista. A menudo es interesante separar las soluciones con una energía determinada, dadas por superposiciones de muchas ϕ con la misma E . Tendrán la forma $\Psi = \psi e^{-itE/\hbar}$ donde ψ no depende del tiempo, solo de la posición. Sustituyendo, se tiene la llamada *ecuación de Schrödinger independiente del tiempo*:

$$H\psi = E\psi.$$

En términos de álgebra lineal, las posibles energías son autovalores del operador lineal H .

Curiosamente, al principio Schrödinger no tenía muy claro el significado de Ψ . Se debe a Born el postulado de que si normalizamos la función de onda Ψ de una partícula de forma que $\int |\Psi|^2 = 1$ (integrando sobre todo el espacio) entonces $|\Psi|^2$ es la función de densidad de la probabilidad de que detectemos la partícula en cierto punto (fijado cierto tiempo). Es decir, si queremos saber la probabilidad de que la detectemos en una región del espacio D , debemos

¹Aquí E es la energía, $h \approx 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ la constante de Planck, ν la frecuencia, λ la longitud de onda y p el momento lineal.

calcular $\int_D |\Psi|^2$. Lo más raro de la física cuántica, que ha dado lugar a ríos de tinta en la literatura de divulgación (muchas veces no muy inspirados) es que, según la *interpretación de Copenhague*, una vez detectada la partícula, la función de ondas cambia instantáneamente (colapsa, según la jerga) a otra función de onda que corresponde a lo que hemos medido. Esto es bastante increíble (de hecho ni Einstein ni Schrödinger lo aceptaron nunca), sobre todo cuando se trata de medidas discretas. Por ejemplo, el *spin*, que ya estudiaremos, bajo ciertas mediciones toma dos posibles valores: $+$ y $-$. Pues aunque una partícula esté en un estado intermedio con parte de $+$ y parte de $-$, con ciertas probabilidades, si medimos $+$ se transformará en la función de ondas de una partícula con $+$ puro, sin nada de $-$.

Ahora te propongo que leas un poco más en serio sobre esto. Un material muy bueno gratuito que puedes encontrar en la red es [6]. Sugiero que lo utilices como fuente principal. Si hay alguna otra referencia que prefieres y te es más familiar, adelante con ella. Adapta los ejercicios de “leer” a lo correspondiente en tu referencia favorita.

1) Lee los capítulos 3, 4 y 5 de las *Lecture Notes* de [6]. El autor del curso es un profesor muy bueno y en el mismo enlace encontrarás vídeos de clases donde explica lo que hay en las notas. Seguramente para ti sea un mero repaso.

A modo de complemento, lo mismo te apetece dar un vistazo a cosas escritas por mí que son de menos calidad pero están más orientadas a estudiantes de matemáticas. Por ejemplo §1.1-§1.4, §1.8 y §3.3 de [1]. También hay algo en [2].

Ahora vamos a ver un par de ejemplos muy básicos y en una dimensión de la ecuación de Schrödinger. A pesar de que ambos los conoces de antemano, redactar lo que uno sabe y adaptar las notaciones, siempre cuesta trabajo.

2) Escribe con cuidado, señalando para ti todos los detalles, el ejemplo [6, §10.3] de una partícula libre en una circunferencia. Este es bastante sencillo.

3) Haz lo mismo para el *pozo de potencial infinito*, que está hecho en [6, §11.1]. Si has mirado [1], también está allí en §3.3, para el caso de $[0, 1]$ en vez del general $[0, a]$.

4) Explica por qué a no ser que a sea pequeñísimo, nos parecerá que las energías del ejercicio anterior no van a saltos (no están cuantizadas) sino que pueden tomar una cantidad continua de valores. Busca el valor de \hbar en $J \cdot s$ (julios segundo que es lo mismo que $m^2 kg/s$) y para una masa $m = 10^{-3} kg$ (un gramo) halla la escala a en metros con la que deberíamos trabajar para que $E_2 - E_1$ fuera de $1 J$. Para que te hagas una idea del tamaño, se asigna al protón un radio de $8,4 \cdot 10^{-16} m$.

Ahora vamos a ver algunos aspectos del átomo de hidrógeno (no relativista) que actuará como ejemplo de la ecuación de Schrödinger en tres dimensiones. En este caso, $\phi(x, t) = e^{i(\vec{p}\cdot\vec{x} - Et)/\hbar}$ donde $\vec{p} = (p_1, p_2, p_3)$ y $\vec{x} = (x, y, z)$. Las tres coordenadas del momento, como

operador, corresponden a las derivadas parciales multiplicadas por $-i\hbar$. En el lado clásico p^2 pasa a ser $\vec{p} \cdot \vec{p}$ lo que en el lado cuántico corresponde a $-\hbar^2 \Delta$ con Δ el Laplaciano.

Un átomo de hidrógeno consta de un solo protón en el núcleo y un solo electrón que, según la imagen clásica, orbita alrededor. El protón es muy masivo en comparación con el electrón y se puede suponer inmóvil en el origen. Por ello, solo se considera la función de onda del electrón, el cual sufre la atracción eléctrica del protón correspondiente al potencial $V = -Ke^2/r$ donde K es la constante de Coulomb, e es la carga del electrón (la misma que la del protón salvo el signo) y r es la distancia al origen. De esta forma, la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo es

$$(1) \quad -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta \psi - \frac{Ke^2}{r} \psi = E\psi \quad \text{con} \quad r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}.$$

En el sistema internacional de unidades, se tiene $m_e = 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$, $e = -1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ y $K = 8,988 \cdot 10^9 \text{ kg} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{C}^{-2}$. Es muy común en este ámbito usar las llamadas *unidades gaussianas* pero no lo haré por si te resultan extrañas.

5) Comprueba que $\psi(r) = e^{-r/r_0}$ con $r_0 = 5,29 \cdot 10^{-11}$ satisface (1) para $E_1 = -2,18 \cdot 10^{-18}$. Por supuesto, en las constantes físicas siempre hay cierta indeterminación y las anteriores solo te las doy con dos decimales, por tanto aparecerán diferencias más allá.

6) Explica por qué la función de ondas dependiente del tiempo normalizada correspondiente es, salvo multiplicar por una constante de módulo uno, $\Psi(r, t) = (\pi r_0^3)^{-1/2} e^{-r/r_0 - iE_1 t/\hbar}$.

El problema matemático de hallar todos los posibles valores de E , los niveles de energía, para los que (1) tiene soluciones de cuadrado integrable y calcularlas, no es nada sencillo y es lo que marcó el triunfo del trabajo de Schrödinger [5]².

Seguramente ya lo has visto alguna vez aunque sea de manera esquemática. Mi experiencia es que en pocos sitios (uno de ellos es [3] y en parte [6, §22]) lo he encontrado de una manera medianamente aceptable para un matemático, es decir, con un mínimo de rigor y sin apelar a conocimientos de física. Aquí vamos a ver la situación correspondiente a soluciones radiales $\psi = \psi(r)$. Curiosamente, esto no cambia los niveles de energía: introducir una dependencia en los ángulos de esféricas θ y φ no añade nuevas energías, solo aumenta sus multiplicidades (la dimensión del espacio de soluciones que corresponden a cada una de ellas).

Bajo la hipótesis radial, $\psi = \psi(r)$, (1) se escribe como

$$(2) \quad -\frac{\hbar^2}{2m_e r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\psi}{dr} \right) - \frac{Ke^2}{r} \psi = E\psi.$$

7) Explica de dónde sale esto. Quizá ya lo hayas usado en un ejercicio anterior.

²Dicho sea de paso, este artículo clásico tiene mucha letra y pocas fórmulas y apela a algunos conceptos del formalismo de la mecánica. Es, por supuesto, interesante pero no contiene los extensos cálculos.

Para librarnos de todo el lío de constantes físicas, vamos a hacer el cambio de variable

$$\Phi(r) = r_0^{3/2} \psi(r_0 r) \quad \text{con} \quad r_0 = \frac{\hbar^2}{m_e K e^2}.$$

Este r_0 en el sistema internacional tiene el valor antes citado.

8) Explica por qué si ψ está normalizada, $\int_{\mathbb{R}^3} |\psi|^2 = 1$, Φ también lo está.

9) Prueba que (2) se escribe como

$$\Phi'' + \frac{2}{r} \Phi' + \left(\frac{2}{r} - \nu^2 \right) \Phi = 0 \quad \text{donde} \quad \nu = \sqrt{-\frac{2r_0 E}{K e^2}}.$$

Se puede probar, aunque no lo haremos, que si $E \geq 0$ no hay soluciones no nulas de cuadrado integrable de (2), así que ν es un número real positivo³.

Vamos a hacer un cambio más que complica un poco la ecuación pero nos acerca a la solución.

10) Definiendo $P(r) = e^{\nu r} \Phi(r)$ muestra que la ecuación se convierte en

$$\frac{1}{2} r P'' + (1 - \nu r) P' + (1 - \nu) P = 0.$$

Quizá hayas visto en la asignatura de EDO que típicamente las soluciones son analíticas, esto es, admiten un desarrollo en serie de Taylor. Lo hayas visto o no, demos por supuesto $P(r) = \sum_{m=0}^{\infty} p_m r^m$.

11) Muestra que se tiene la recurrencia

$$p_m = 2 \frac{\nu m - 1}{m(m+1)} p_{m-1} \quad \text{para} \quad m \in \mathbb{Z}^+$$

donde suponemos $p_0 \neq 0$ porque $p_0 = 0$ daría $\psi = 0$.

12) Explica por qué $\nu = 1/n$ con $n \in \mathbb{Z}^+$ si y sólo si P es un polinomio de grado $n - 1$.

Si $\nu \neq 1/n$ resulta que P crece de una manera exponencial que impide que ψ sea de cuadrado integrable. Te cuento una posible forma de hacerlo por si quieres pensar un poco sobre ello, no te sientas obligado en absoluto. Para fijar ideas digamos $p_0 > 0$ (esto es irrelevante). Si $\nu \neq 1/n$ cuando m es suficientemente grande $p_m > \frac{3\nu}{2m} p_{m-1}$, de hecho el $3/2$ se puede reemplazar por

³En términos clásicos $E = \frac{1}{2} m v^2 - \frac{K e^2}{r} \geq 0$ permitiría la posibilidad de que r fuera arbitrariamente grande con $v \neq 0$, con lo cual el electrón podría escapar del átomo.

algo mayor menor que 2. Como reemplazar $>$ por $=$ corresponde a la función $p_0 e^{3\nu r/2}$, se puede deducir para r muy grande, $P(r) \geq p_0 e^{3\nu r/2}$ y eso implica $\Phi(\infty) = \infty$.

13) Deshaciendo los cambios, da una fórmula para todos los posibles valores E_n de la energía. Para ver que has entendido el procedimiento, halla soluciones explícitas radiales de (1) para $E = E_1$ y $E = E_2$. En el primer caso deberías obtener la de un ejercicio anterior, salvo la normalización.

Me dijiste que ya habías estudiado el átomo de hidrógeno y los armónicos esféricos. El siguiente ejercicio solo quiero que lo hagas si tus conocimientos al respecto dan para ello. No es algo que puedas improvisar. Si se te hace muy cuesta arriba incluso con las referencias que conozcas, olvídalas por ahora.

14) Escribe dos soluciones no radiales distintas (no proporcionales) para $E = E_2$ y explica esquemáticamente algo del proceso con el que se obtienen. ¿Sabes cuántas soluciones linealmente independientes hay para $E = E_2$?

Tarea a entregar. Debes escribir un documento que combine lo que has aprendido con los ejercicios anteriores. Este documento debe servir como una pequeña introducción a la mecánica cuántica para el lector y para mostrar cómo obtener los niveles de energía en el átomo de hidrógeno (aunque solo sea en el caso radial). Por favor, incluye en la bibliografía las referencias que uses y cítalas en el texto.

La extensión es libre pero intenta no superar las 6 páginas con el formato de esta hoja. Ya has visto que los cálculos son muy extensos. En muchos casos un esquema o una frase de explicación puede suplir los detalles, no intentes reflejar todos los pasos en tu documento. Si todavía no dominas el \LaTeX quizá tardes bastante. No te preocupes pero no lo pospongas demasiado.

Referencias

- [1] F. Chamizo. Un poco de física cuántica para chicos listos de primero (del grado de física o matemáticas). <http://matematicas.uam.es/~fernando.chamizo/physics/physics.html>, 2015.
- [2] F. Chamizo. Cauchy-Schwarz y el principio de incertidumbre. <http://matematicas.uam.es/~fernando.chamizo/asignaturas/1819algII/titan/uncer.pdf>, 2019.

- [3] L. D. Faddeev and O. A. Yakubovskii. *Lectures on quantum mechanics for mathematics students*, volume 47 of *Student Mathematical Library*. American Mathematical Society, Providence, RI, 2009. Translated from the 1980 Russian original by H. McFaden, With an appendix by L. Takhtajan.
- [4] R. Karam. Schrödinger's original struggles with a complex wave function. *Am. J. Phys.*, 88(6):433–438, 2020.
- [5] E. Schrödinger. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. *Phys. Rev.*, 28:1049–1070, Dec 1926.
- [6] B. Zwiebach. Quantum physics I. MIT OpenCourseWare, <https://ocw.mit.edu/courses/physics/8-04-quantum-physics-i-spring-2016/>, 2016.