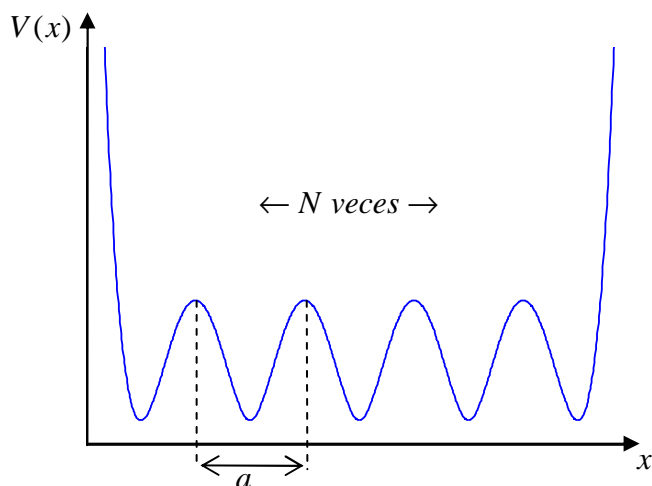


Clase 23: Potenciales periódicos – Separación de variables.

Vamos a ver una primera aproximación al problema de partículas en potenciales periódicos, Esto aplica, por ejemplo, a e^- en cristales, o en polímeros, donde hay una unidad atómica o molecular que se repite periódicamente. Como esto es una primera aproximación, vamos a suponer que el potencial es infinitamente periódico. Físicamente, esto significa que estamos lejos de los bordes, por ejemplo, los bordes del material, donde ya sabemos que este está “cerrado” por una barrera de potencial que quiebra la simetría e impide que los e^- se escapen. Esta barrera es lo que llamamos, *función trabajo*.



$$N \rightarrow \infty$$

Queremos saber cómo son los estados de un e^- en este tipo de potencial. Vamos a trabajar en una sola dimensión, si bien, en el problema real, generalmente se tiene periodicidad en las tres dimensiones. Suponemos que el tamaño de la celda es a .

- Cuál es la característica principal de este sistema?

$V(x)$ es periódico con el período de la red, es decir:

$$V(x+a) = V(x) \quad \text{sii } N \rightarrow \infty \text{ (no es válido en los extremos).}$$

En este caso se puede encontrar una propiedad muy interesante del hamiltoniano \hat{H} , que es que \hat{H} es *invariante traslacional*, es decir, si traslado a \hat{H} en un número entero de a , los autoestados van a ser los mismos. Esto es una simetría e, igual que en física clásica, las simetrías son muy importantes en física cuántica. Es decir, que sea invariante traslacional significa:

$$\hat{H}(x-a)\varphi(x-a) = \hat{H}(x)\varphi(x-a) \quad (1)$$

- Cómo trabajamos con simetrías en cuántica? Vamos a introducir un operador (no hermítico, no observable) cuyo efecto, aplicado a una función, es realizar la operación de simetría. En este caso, introducimos un operador \hat{T}_a tal que aplicado a una función $\varphi(x)$ la “corre” en a :

$$\hat{T}_a\varphi(x) = \varphi(x-a)$$

Estos operadores que realizan operaciones de simetría son *operadores unitarios* (en una próxima sección vamos a dar algunas características generales de ellos).

- Vamos a encontrar \hat{T}_a . Para eso, hacemos un desarrollo en serie de $\varphi(x)$ en un entorno de a .

Llamemos:

$$u = x - a$$

$$u_o = x$$

Entonces:

$$\varphi(u \approx u_o) = \varphi(u_o) + \left. \frac{\partial}{\partial u} \varphi(u) \right|_{u_o} (u - u_o) + \frac{1}{2!} \left. \frac{\partial^2}{\partial u^2} \varphi(u) \right|_{u_o} (u - u_o)^2 + \dots$$

$$\varphi(x - a) = \varphi(x) - a \left. \frac{\partial}{\partial x} \varphi(x) \right|_x + \frac{a^2}{2} \left. \frac{\partial^2}{\partial x^2} \varphi(x) \right|_x - \dots$$

En forma de operador, $\hat{p}_x \equiv \hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \Rightarrow \frac{\partial}{\partial x} = \frac{i}{\hbar} \hat{p}$

Entonces:

$$\begin{aligned} \varphi(x - a) &= \varphi(x) - \frac{ia}{\hbar} \hat{p} \varphi(x) + \frac{1}{2} \left(-\frac{ia\hat{p}}{\hbar} \right)^2 \varphi(x) \dots \\ &= \left[1 - \frac{ia}{\hbar} \hat{p} + \frac{1}{2} \left(-\frac{ia\hat{p}}{\hbar} \right)^2 \dots \right] \varphi(x) \end{aligned}$$

La serie infinita corresponde a la función exponencial: $e^{-x} = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-x)^k}{k!}$. Entonces:

$$\Rightarrow \varphi(x - a) = e^{-\frac{ia\hat{p}}{\hbar}} \varphi(x) \Rightarrow \boxed{\hat{T}_a = e^{-\frac{ia\hat{p}}{\hbar}}}$$

(Cómo se trabaja con un operador en el exponente de una exponencial? Simplemente, desarrollando la serie). Esto es fácilmente extrapolable a tres dimensiones. Tendríamos un operador de estos para cada una de las dimensiones y los parámetros de la red los juntamos en un vector \vec{a} . En ese caso, el operador de traslación es:

$$\boxed{\hat{T}_{\vec{a}} = e^{-\frac{i\vec{a} \cdot \vec{p}}{\hbar}}}$$

• Dijimos que el hamiltoniano es invariante traslacional, y, eso conduce a la condición (1). Vamos a escribir esa condición usando el operador de traslación \hat{T}_a :

$$\underbrace{\hat{H}(x - a)\varphi(x - a)}_{\hat{T}_a[\hat{H}(x)\varphi(x)]} = \underbrace{\hat{H}(x)\varphi(x - a)}_{\hat{T}_a[\varphi(x)]}$$

En el primer miembro, el operador \hat{T}_a “corre” la función $\hat{H}(x)\varphi(x)$. En el segundo, solo la función $\varphi(x)$:

$$\hat{T}_a \hat{H}(x)\varphi(x) = \hat{H}(x)\hat{T}_a \varphi(x) \Rightarrow \left[\hat{T}_a \hat{H}(x) - \hat{H}(x)\hat{T}_a \right] \varphi(x) = 0$$

$$\Rightarrow \boxed{[\hat{H}(x), \hat{T}_a] = 0}$$

Es decir, el hamiltoniano invariante traslacional conmuta con el operador traslación. Esto es general y muy importante, ya que es la forma como trabajamos en cuántica con simetrías:

Cuando tenemos un sistema con alguna simetría, el hamiltoniano del sistema conmuta con el operador que realiza esa operación de simetría.

• Podemos verificar que nuestro \hat{H} conmuta con \hat{T}_a . Efectivamente:

$$[\hat{T}_a, \hat{H}(x)]\varphi(x) = \left[e^{-\frac{ia\hat{p}}{\hbar}}, \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V}(x) \right] \varphi(x) = \left[e^{-\frac{ia\hat{p}}{\hbar}}, \hat{V}(x) \right] \varphi(x)$$

Las funciones de \hat{p} conmutan entre sí. Hay que ver si \hat{T}_a conmuta con $\hat{V}(x)$.

$$\begin{aligned} [\hat{T}_a, \hat{V}(x)]\varphi(x) &= \hat{T}_a \hat{V}(x) \varphi(x) - \hat{V}(x) \hat{T}_a \varphi(x) = \hat{V}(x-a) \varphi(x-a) - \hat{V}(x) \varphi(x-a) = \\ &= \hat{V}(x) \varphi(x-a) - \hat{V}(x) \varphi(x-a) = 0 \end{aligned}$$

ya que $\hat{V}(x-a) = \hat{V}(x)$

Noten que el operador traslación depende de \hat{p} . Clásicamente, sabemos que si un sistema tiene simetría de traslación, el impulso lineal es constante de movimiento. Acá, la simetría de traslación no es a cualquier punto del espacio (la traslación es por pasos discretos), por lo que \hat{p} no es constante de movimiento (no conmuta con \hat{H}), pero sí conmuta el operador traslación.

- Esta propiedad tiene una consecuencia importante:

$$[\hat{H}(x), \hat{T}_a] = 0 \Rightarrow \hat{H}(x) \text{ y } \hat{T}_a \text{ comparten autofunciones}$$

Es decir que, si encontramos las características de las autofunciones de \hat{T}_a , vamos a saber características de las autofunciones de $\hat{H}(x)$. Vamos a encontrar esas características. Si $\varphi(x)$ es autofunción de \hat{T}_a :

$$\hat{T}_a \varphi(x) = \lambda_a \varphi(x) = \varphi(x-a) \quad (\text{porque, además, } \hat{T}_a \text{ corre la función})$$

Como $\varphi(x)$ también es autofunción de $\hat{H}(x)$, la densidad de probabilidad debe reflejar la simetría del potencial:

$$|\varphi(x)|^2 = |\varphi(x-a)|^2$$

$$|\varphi(x)|^2 = |\lambda_a \varphi(x)|^2 = |\lambda_a|^2 |\varphi(x)|^2 \Rightarrow |\lambda_a|^2 = 1 \Rightarrow \lambda_a = e^{i\alpha}$$

con lo que:

$$\varphi(x-a) = e^{i\alpha} \varphi(x)$$

Si vuelvo a aplicar \hat{T}_a :

$$\hat{T}_a \hat{T}_a \varphi(x) = e^{2i\alpha} \varphi(x) = \varphi(x-2a)$$

Sin perder generalidad (pero teniendo en cuenta que $\hat{T}_a = f(\hat{p})$), escribamos $\alpha = -ka$:

$$\Rightarrow \varphi(x-a) = e^{-ika} \varphi(x) \quad (2)$$

Con esta característica, qué pinta tendrá $\varphi(x)$? Corro la función y aparece ese factor de fase. Entonces propongo:

$$\varphi(x) = A e^{ikx} u(x) \quad \text{con } A \equiv \text{cte de normalización.}$$

Entonces:

$$\varphi(x-a) = A e^{ik(x-a)} u(x-a) = e^{-ika} \underbrace{A e^{ikx} u(x-a)}_{\varphi(x)} \quad (3)$$

Comparando (2) con (3) vemos que:

$$\varphi(x) = Ae^{ikx}u(x) = Ae^{ikx}u(x-a) \Rightarrow \boxed{u(x) = u(x-a)}$$

O sea que $u(x)$ es una función periódica con el período de la red.

- Entonces, las autofunciones del e^- en este potencial periódico tienen esta pinta:

$$\boxed{\varphi(x) = Ae^{ikx}u(x)}$$

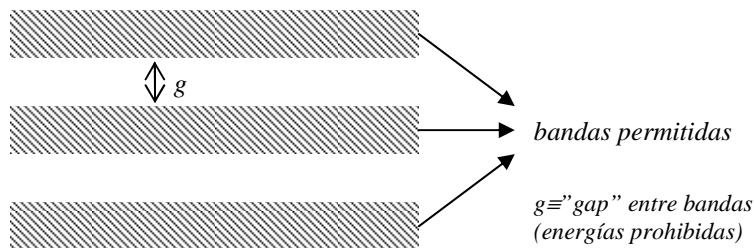
con $u(x)$ periódica con el período de la red. Estas funciones se llaman *funciones de Bloch* y ustedes las van a usar en Estructura 2 (sólidos). No necesitamos, para encontrar la forma de esta función, resolver la ecuación de Schrödinger, sino solo tener en cuenta las condiciones de simetría. Noten que es la función de onda de un e^- libre (e^{ikx}) modulada por una función que tiene la simetría de la red. y que, además, como

$$|\varphi(x)|^2 = |\varphi(x-a)|^2$$

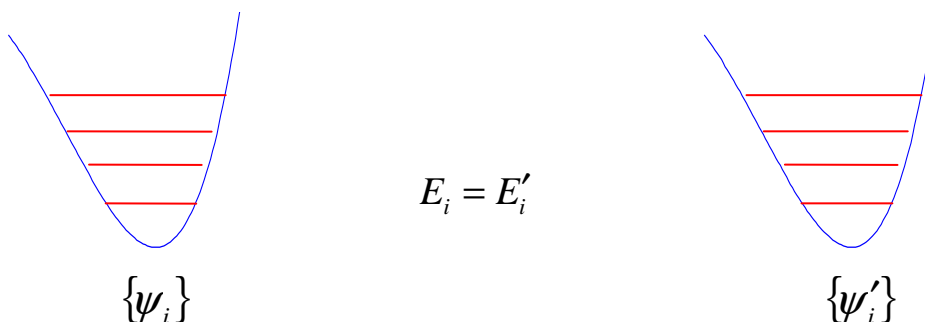
la densidad de probabilidad de encontrar al e^- en alguna zona de la red es una función periódica y, por lo tanto, tenemos al e^- totalmente delocalizado en la red.

- Cómo se obtiene $u(x)$? $u(x)$ depende, obviamente, de la forma de cada una de las unidades del potencial. Por eso, para encontrar esa función, se resuelve la ecuación de Schrödinger para la unidad de potencial, con condiciones de contorno periódicas.

- Vamos a dar alguna idea sobre las energías en el sólido. Mencionamos en otra clase que, en un sólido, las energías permitidas de los e^- se reúnen en bandas:

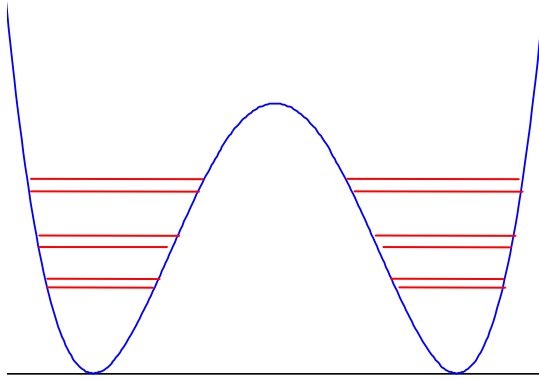


Pensémoslo así. Supongamos dos pozos de potencial idénticos separados por una distancia suficientemente grande ($\rightarrow \infty$, en el sentido físico):

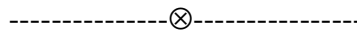


El e^- puede estar en cualquiera de los dos pozos (no “ve” el otro pozo). En cada uno de ellos tiene exactamente el mismo espectro de niveles, es decir hay *degeneración*.

- Si acercamos los dos pozos, ya no se puede despreciar la interacción entre ambos y la degeneración se rompe, produciéndose un desdoblamiento de los niveles:



Esto mismo se puede repetir para un número N de pozos idénticos, produciéndose grupos de N niveles. Si $N \rightarrow \infty$, entonces vamos a tener conjuntos de niveles agrupados en bandas continuas.



- *Nota: Operadores unitarios*

Un operador unitario es aquel que cumple:

$$\hat{S}\hat{S}^+ = \hat{I} \Rightarrow \hat{S}^+ = \hat{S}^{-1}$$

donde \hat{I} es el operador unidad, \hat{S}^+ es el adjunto hermitiano (como ya lo hemos definido) y \hat{S}^{-1} , el operador inverso.

- Tienen la siguiente propiedad. Sean $\{\psi_i\}$ un conjunto de funciones ortonormales:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^* \psi_2 d^3x = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^* \hat{I} \psi_2 d^3x = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^* \hat{S}^+ \underbrace{\hat{S} \psi_2}_{\phi} d^3x = \int_{-\infty}^{\infty} \phi \hat{S}^* \psi_1^* d^3x = \int_{-\infty}^{\infty} (\hat{S} \psi_2) (\hat{S}^* \psi_1^*) d^3x = \delta_{12}$$

\Rightarrow el operador unitario no cambia la norma de las funciones.

- En general, tienen la pinta:

$$\hat{S} = e^{i\hat{A}} \text{ con } \hat{A} = \hat{A}^+ \text{ (hermítico)}$$

Esto se demuestra considerando un desarrollo en serie, como hicimos para \hat{T}_a . Por lo tanto:

$$\hat{S}^+ = \hat{S}^{-1} = e^{-i\hat{A}}$$

- Sus autovalores son de la forma $e^{i\alpha}$:

$$\hat{S}\psi = \lambda\psi \Rightarrow \hat{S}\hat{S}^+\psi = \psi \quad (4)$$

Por otra parte:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \hat{S}^+ \psi d^3x = \int_{-\infty}^{\infty} \psi \underbrace{\hat{S}^* \psi^*}_{\lambda^* \psi^*} d^3x = \lambda^* \int_{-\infty}^{\infty} \psi \psi^* d^3x = \lambda^*$$

Por lo tanto: $\hat{S}^+\psi = \lambda^*\psi$

Entonces, en (4):

$$\hat{S}\hat{S}^+\psi = \lambda^*\hat{S}\psi = \lambda^*\lambda\psi = |\lambda|^2\psi = \psi \Rightarrow |\lambda|^2 = 1 \Rightarrow \boxed{\lambda = e^{i\alpha}}$$

• Todos los operadores que realizan operaciones de simetría son operadores unitarios. En particular, podemos ver que \hat{T}_a lo es:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^*(x) \hat{T}_a^+ \underbrace{\hat{T}_a \psi_2(x)}_{\phi} dx = \int_{-\infty}^{\infty} (\hat{T}_a \psi_2(x)) (\hat{T}_a^* \psi_1^*(x)) dx = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_2(x-a) \psi_1^*(x-a) dx = \delta_{12}$$

Es decir, \hat{T}_a no cambia la norma de las funciones.

-----⊗-----

• **Separación de variables**

A partir de la clase próxima vamos a comenzar a resolver potenciales en tres dimensiones. Para ello, veamos ahora (sin una demostración estricta) una propiedad de la ecuación de Schrödinger cuando el potencial es separable (la demostración estricta de esta propiedad se la dejamos a Teórica I y Teórica II).

• Supongamos que el potencial es:

$$V(x, y, z) = V_1(x) + V_2(y) + V_3(z) \quad \text{donde } (x, y, z) \text{ no necesariamente son coordenadas cartesianas}$$

es decir, el potencial se separa en tres funciones que dependen, cada una, solo de una coordenada (esto también es válido si hay una sola coordenada separable)

Vamos a demostrar (en realidad, solo mostrar) que las soluciones a la ecuación Schrödinger cumplen:

$$\varphi(x, y, z) = \varphi_1(x)\varphi_2(y)\varphi_3(z) \quad (5)$$

• La ecuación de Schrödinger estacionaria es:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \varphi(\vec{x}) + V(\vec{x})\varphi(\vec{x}) = E\varphi(\vec{x})$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \varphi(\vec{x}) + (V_1(x) + V_2(y) + V_3(z))\varphi(\vec{x}) = E\varphi(\vec{x})$$

Con la forma de la función de onda propuesta, ec. (5):

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \varphi_1(x)}{\partial x^2} + V_1(x)\varphi_1(x) \right) \varphi_2(y)\varphi_3(z) + \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \varphi_2(y)}{\partial y^2} + V_2(y)\varphi_2(y) \right) \varphi_1(x)\varphi_3(z) + \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \varphi_3(z)}{\partial z^2} + V_3(z)\varphi_3(z) \right) \varphi_2(y)\varphi_1(x) = E\varphi_1(x)\varphi_2(y)\varphi_3(z)$$

ya que, el operador en cada paréntesis actúa solo sobre la parte de la función de onda que depende de una sola coordenada.

Si ahora dividimos toda la ecuación por $\varphi_1(x)\varphi_2(y)\varphi_3(z)$:

$$\frac{1}{\varphi_1(x)} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \varphi_1(x)}{\partial x^2} + V_1(x) \varphi_1(x) \right) + \frac{1}{\varphi_2(y)} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \varphi_2(y)}{\partial y^2} + V_2(y) \varphi_2(y) \right) + \frac{1}{\varphi_3(z)} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \varphi_3(z)}{\partial z^2} + V_3(z) \varphi_3(z) \right) = E$$

La única manera de que se cumpla esta ecuación para todo (x, y, z) es que:

$$\frac{1}{\varphi_1(x)} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \varphi_1(x)}{\partial x^2} + V_1(x) \varphi_1(x) \right) = E_1$$

$$\frac{1}{\varphi_2(y)} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \varphi_2(y)}{\partial y^2} + V_2(y) \varphi_2(y) \right) = E_2$$

$$\frac{1}{\varphi_3(z)} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \varphi_3(z)}{\partial z^2} + V_3(z) \varphi_3(z) \right) = E_3$$

donde (E_1, E_2, E_3) **no** son energías para cada una de las coordenadas, sino constantes de separación de las ecuaciones, tal que la energía es $E = E_1 + E_2 + E_3$

• Resulta, entonces:

$$\begin{cases} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \varphi_1(x)}{\partial x^2} + V_1(x) \varphi_1(x) \right) = E_1 \varphi_1(x) \\ \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \varphi_2(y)}{\partial y^2} + V_2(y) \varphi_2(y) \right) = E_2 \varphi_2(y) \\ \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \varphi_3(z)}{\partial z^2} + V_3(z) \varphi_3(z) \right) = E_3 \varphi_3(z) \end{cases}$$

El problema en tres dimensiones se puede resolver como tres problemas unidimensionales (en el caso que solo una coordenada fuera separable, sería un problema unidimensional y uno bidimensional).

• La misma idea se puede aplicar si se tiene un potencial que dependa, por ejemplo, de dos partículas, tq:

$$V(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = V_1(\vec{x}_1) + V_2(\vec{x}_2)$$

donde \vec{x}_1 (\vec{x}_2) son las coordenadas de la partícula 1 (partícula 2). Puede ser, por ejemplo, dos partículas no interactuantes, o el sistema de dos partículas interactuantes donde se ha hecho el cambio de variables al centro de masa y a la partícula de masa reducida. En ese caso, planteamos:

$$\varphi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \varphi_1(\vec{x}_1) \varphi_2(\vec{x}_2)$$

Siguiendo el mismo procedimiento que en el caso anterior, resulta:

$$\begin{cases} \left[-\frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla_1^2 + V_1(\vec{x}_1) \right] \varphi_1(\vec{x}_1) = E_1 \varphi_1(\vec{x}_1) \\ \left[-\frac{\hbar^2}{2m_2} \nabla_2^2 + V_2(\vec{x}_2) \right] \varphi_2(\vec{x}_2) = E_2 \varphi_2(\vec{x}_2) \end{cases}$$

donde ∇_1^2 (∇_2^2) es el laplaciano sobre las coordenadas de la partícula 1 (partícula 2) y ahora E_1 (E_2) sí pueden ser las energías de cada una de las partículas.