

Mecánica Cuántica I

Apuntes de clase 2025 - Gustavo Castellano

A fines del siglo XIX, la mecánica clásica, el electromagnetismo y la termodinámica conformaban toda la física. Las teorías estaban ya bien establecidas, pero hubo dos grandes cambios que hicieron tambalear esa estructura. Por un lado en 1905 Einstein presentó la teoría de la relatividad, válida en particular para velocidades comparables a la de la luz, donde la mecánica de Newton pierde su validez. Por otro lado, el desarrollo de nuevas técnicas experimentales permitió explorar estructuras atómicas y subatómicas, mostrando que la física clásica no podía explicar los fenómenos a ese nivel, como proveer un modelo para el átomo, describir estructuras moleculares o comprender cómo la luz interactúa con ellos.

Esto último dio origen a la mecánica cuántica, constituyéndose en el único medio que nos permite describir adecuadamente la materia a escala microscópica, y así comprender la física de los sólidos, los láseres, los materiales conductores y aislantes, los dispositivos semiconductores y superconductores, los plasmas, etc. En este primer capítulo presentaremos las motivaciones que llevaron a establecer las bases de la mecánica cuántica, para luego adentrarnos en el formalismo que la rige mostrando ejemplos a nivel microscópico, sino también evidencias de estas descripciones a escala macroscópica, como las diferentes propiedades de los metales o los semiconductores. La cuántica está presente en muchas aplicaciones prácticas como los láseres, las imágenes de resonancia magnética, los sistemas de posicionamiento global (GPS), los transistores, la microscopía de tunelamiento (STM), etc.

1. Motivaciones de la Cuántica (basado en el texto de Griffiths, Gasiorowicz, Zettili, etc.)

1.1. Radiación de cuerpo negro

Cuando se calienta un objeto sólido, emite “radiación térmica”. A medida que se eleva la temperatura, el objeto se torna rojo, luego, amarillo y después, blanco. Esta radiación térmica se emite en una distribución continua de frecuencias, desde el infrarrojo al ultravioleta.

Complementariamente, cuando se ilumina un objeto, algo de luz se absorbe y algo se refleja. Un “cuerpo negro” ideal absorbe toda la radiación que le llega: se lo ve negro al iluminarlo. Cuando se lo calienta, emite energía electromagnética producto de la agitación térmica de los electrones de la superficie. La intensidad de esa radiación depende de su frecuencia y de la temperatura. Si este objeto está en equilibrio térmico con el entorno, irradia tanta energía como la que absorbe. O sea: un cuerpo negro es un “absorbedor” perfecto y también un emisor perfecto de radiación.

En la práctica, un cuerpo negro es una cavidad hueca cuyas paredes internas reflejan perfectamente la radiación electromagnética (por ejemplo, paredes metálicas), con un pequeño hueco en la superficie. La radiación que entra por este agujero queda atrapada en la cavidad y se absorbe completamente luego de sucesivas reflexiones: ese hueco absorbe como un cuerpo negro. Por otro lado, al calentar la cavidad, la radiación que escapa es “radiación de cuerpo negro”, es decir el hueco es también un emisor perfecto: al aumentar la temperatura el agujero comienza pues a brillar.

Nos interesa entonces el espectro emitido: a cada frecuencia corresponde una densidad de energía por unidad de volumen u , que según las observaciones experimentales no depende ni de la composición química ni de la forma del objeto, solo de la temperatura T . El máximo de esta distribución se da para una frecuencia ν_m proporcional a T (ley de Wien), por eso el color dominante va cambiando de rojo a amarillo y luego a blanco. ¿Cómo se explica este comportamiento espectral?

En 1879 J. Stefan encontró experimentalmente que la intensidad total (potencia por unidad de área) es

$$\mathcal{P} = a\sigma T^4 \quad (\text{ley de Stefan-Boltzmann}),$$

donde $\sigma = 5,67 \times 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2\text{K}^4)$ es una constante universal y en general $a \leq 1$; en el caso de un cuerpo negro ideal $a = 1$. Esta relación fue respaldada teóricamente por Boltzmann, quien en 1884 la demostró combinando argumentos termodinámicos con electromagnetismo. A partir de estos argumentos, en 1894 Wien derivó la distribución espectral

$$u(\nu, T) = A\nu^3 e^{-\beta\nu/T}$$

donde los parámetros A y β se ajustan a los datos experimentales; esta expresión solo predice correctamente las región de altas frecuencias.

Rayleigh planteó en 1900 ondas electromagnéticas estacionarias con nodos en las superficies metálicas. En el equilibrio térmico, la energía media total contenida en la cavidad con frecuencias en el intervalo $[\nu, \nu + d\nu]$ se obtiene multiplicando el valor medio $\langle E(\nu) \rangle$ almacenado en un modo de frecuencia ν , por el número total de

modos $N(\nu) d\nu$ con frecuencias en ese intervalo. Para obtener $N(\nu) d\nu$ podemos pensar en una cavidad cúbica de lado L , en la cual escribimos el campo eléctrico estacionario de amplitud \mathbf{A} sujeto a las condiciones de borde

$$\mathcal{E} = \mathbf{A} \sin(k_1 x) \sin(k_2 y) \sin(k_3 z), \quad \mathbf{k} = (k_1, k_2, k_3) = \frac{\pi}{L} (n_1, n_2, n_3) \quad (n_j \in \mathbb{N}).$$

Tomando la relación de dispersión en el vacío $\omega = c|\mathbf{k}| = 2\pi\nu$ (c es la velocidad de la luz en el vacío), para calcular $N(\nu) d\nu$ podemos pensar la variable \mathbf{k} como continua y evaluar el volumen en ese espacio entre k y $k + dk$ ($4\pi k^2 dk$) dividido el volumen correspondiente a cada estado (que resulta π^3/V , si tenemos adecuadamente en cuenta la separación entre valores contiguos de k_i). Se deja como ejercicio completar el cálculo, teniendo presente que solo son relevantes los estados estacionarios con $k_i \geq 0$, y que para cada modo electromagnético hay dos polarizaciones independientes. De este modo encontramos

$$N(\nu) d\nu = \frac{8\pi V}{c^3} \nu^2 d\nu.$$

Por otro lado, para calcular $\langle E(\nu) \rangle$ podemos utilizar la distribución de Boltzmann, análogamente a lo planteado en teoría cinética de los gases: la probabilidad de que el modo con frecuencia ν adquiera un estado con energía E es proporcional a $e^{-E/(kT)}$, donde $k = 1,3807 \times 10^{-23}$ J/K es la constante de Boltzmann. De este modo

$$\langle E(\nu) \rangle = \frac{\int_0^\infty dE E e^{-E/(kT)}}{\int_0^\infty dE e^{-E/(kT)}} = kT$$

resulta independiente de ν . Así, la energía por unidad de volumen con frecuencias entre ν y $\nu + d\nu$ resulta

$$u(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT d\nu \quad (\text{ley de Rayleigh-Jeans}).$$

Esta descripción solo es válida para bajas frecuencias, y diverge para ν grandes, con lo cual la cantidad total de energía contenida en la cavidad es infinita, lo que es absurdo. Este fracaso de las predicciones de la física clásica se conoció como *catástrofe del ultravioleta*. La resolución de este problema fue propuesta por Planck en 1900, quien interpoló los resultados anteriores, asumiendo que los intercambios de energía en las paredes de la cavidad deben ser discretos: solo pueden transferirse múltiplos de $h\nu$, donde h es una constante universal; es decir, la energía almacenada en un modo de frecuencia ν es $E(\nu) = nh\nu$, con $n = 0, 1, 2, 3, \dots$. Esta *regla de cuantización de Planck* (o *postulado de Planck*) nos permite recalculer el valor medio de energía en cada modo (ejercicio):

$$\langle E(\nu) \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} nh\nu e^{-nh\nu/(kT)}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nh\nu/(kT)}} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/(kT)} - 1}.$$

Así obtenemos la distribución de Planck

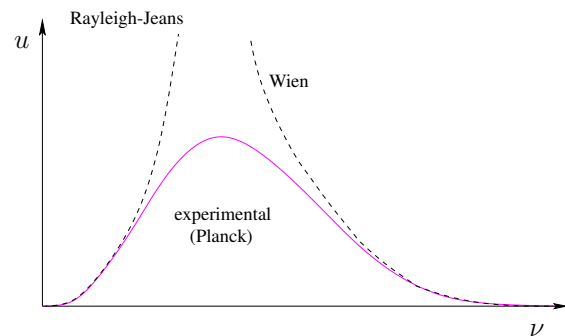
$$u(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{h\nu/(kT)} - 1} d\nu \quad (1)$$

Esta expresión predice adecuadamente los datos experimentales, ajustando la *constante de Planck* $h = 6,626 \times 10^{-34}$ J·s, constituyéndose en una evidencia contundente de la cuantización de la energía. La constante de Planck interviene sucesivamente en los desarrollos de la cuántica, por lo que aparece siempre como todo un símbolo de esta rama de la física.

Es interesante notar que cuando las frecuencias son predominantemente bajas, es decir $h\nu \ll kT$, el valor de $\langle E(\nu) \rangle$ coincide con el predicho por la clásica (ejercicio). Por otro lado, la predicción para la energía total contenida en la cavidad resulta finita:

$$\int_0^\infty u(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi^5 k^4}{15 h^3 c^3} T^4,$$

es decir, se recupera la ley de Stefan-Boltzmann (otro ejercicio). Finalmente, para frecuencias muy altas ($h\nu \gg kT$), se reobtiene la ley de Wien (otro ejercicio más).



1.2. Efecto fotoeléctrico

Hertz observó en 1887 que al iluminar un metal con luz visible o ultravioleta, se emiten electrones (partículas con carga “mínima”, apenas descubiertas, ya que el electrón y su carga fueron confirmados recién en 1897 por Wiechert y Thomson independientemente). Luego de muchos experimentos que complementaron estas observaciones, en 1902 Lenard compiló la siguiente información:

- solo hay emisión cuando la frecuencia ν de la luz incidente supera cierto valor mínimo ν_o , mientras que por debajo la emisión es nula, aun para altas intensidades;
- apenas $\nu > \nu_o$ se emiten electrones instantáneamente, sin importar cuán baja sea la intensidad del haz incidente;
- el número de electrones emitidos aumenta con la intensidad de la luz incidente, aunque no depende de ν ($> \nu_o$);
- la energía cinética de los electrones eyectados aumenta linealmente con ν , pero no depende de la intensidad de la luz incidente.

Nada de esto puede explicarse desde la física clásica, ya que debería ser posible intercambiar cualquier cantidad de energía, por ejemplo con suficiente intensidad aunque ν sea baja; por otro lado, la absorción de energía debería ser gradual en lugar de repentina.

A partir de la explicación de Planck acerca de la radiación de cuerpo negro, en 1905 Einstein supuso que la luz se compone de corpúsculos cuya energía es $h\nu$: los *fotones*. En este esquema cada fotón es *absorbido*, entregando toda su energía a uno de los electrones de la superficie; así los electrones absorben cuantos de energía $h\nu$, sin importar cuál es la intensidad incidente. Cuando $h\nu$ supera la *función trabajo* $W = h\nu_o$ el electrón es arrancado, mientras que si $h\nu < W$ no se emiten electrones. La energía cinética K de los electrones eyectados es entonces

$$K = h\nu - W = h(\nu - \nu_o) ,$$

explicando así los resultados experimentales satisfactoriamente.

La confirmación de estas hipótesis se completó gracias a evidencia experimental reunida por Millikan hacia 1915, quien paradójicamente no creía en estos “cuantos” de energía incorporados en la explicación de Einstein.

Vale la pena recalcar que los fotones no tienen masa en reposo: esto coincide con nuestra experiencia, ya que iluminar objetos no les agrega masa, pero además sabemos de la teoría de la relatividad que la energía E y el impulso p de una partícula de masa en reposo m_o cumplen la relación $E = \sqrt{p^2 c^2 + m_o^2 c^4}$, y como las componentes del vector velocidad \mathbf{v} se obtienen derivando E con respecto a las componentes de \mathbf{p}

$$\mathbf{v} = \frac{\partial E}{\partial \mathbf{p}} = \frac{\mathbf{p} c^2}{\sqrt{p^2 c^2 + m_o^2 c^4}}$$

el hecho de que $|\mathbf{v}| = c$ implica que

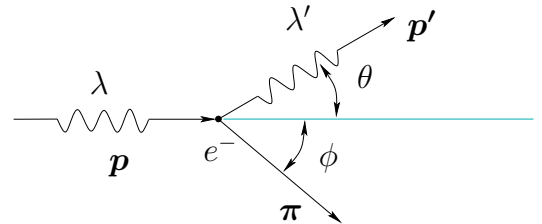
$$m_o = 0 \quad \text{y} \quad E = pc = h\nu \quad \text{o bien} \quad p = \frac{h\nu}{c} .$$

También se utiliza la energía expresada en términos de $\omega = 2\pi\nu$, por lo que resulta natural introducir la *constante de Planck reducida* $\hbar = h/(2\pi)$, de modo que $E = \hbar\omega$ y $p = \hbar\omega/c$.

Vale la pena mencionar que los fotones en reposo *obviamente* no existen: en todo caso conviene utilizar la relación $E = mc^2$, y reconocer $m = h\nu/c^2$.

1.3. Efecto Compton

Compton observó en 1923 que al dispersar rayos x de longitud de onda λ por electrones libres, además de la dispersión elástica predicha por la teoría electromagnética clásica, aparece una componente con longitud de onda $\lambda' > \lambda$. La única explicación razonable que puede proveerse para esto se basa en aceptar que los rayos x son partículas (fotones).



De acuerdo con la física clásica la radiación dispersada debe tener la misma longitud de onda que la incidente: la radiación que llega provee un campo eléctrico oscilatorio que fuerza al electrón a oscilar y irradiar con la misma λ , con una intensidad proporcional a $(1 + \cos^2 \theta)$.

La explicación que dio Compton trata a la radiación incidente como un haz de fotones de energía $h\nu$, cada uno de ellos dispersándose elásticamente por la interacción con los electrones impactados. Planteando entonces la conservación de impulso y energía para esta colisión

$$\mathbf{p} = \mathbf{p}' + \boldsymbol{\pi} \quad h\nu + m_e c^2 = h\nu' + \sqrt{\pi^2 c^2 + m_e^2 c^4},$$

y reemplazando los correspondientes valores asociados con p , p' , etc. (ejercicio), se obtiene el corrimiento Compton:

$$\Delta\lambda \equiv \lambda' - \lambda = \frac{h}{m_e c} (1 - \cos \theta) = 2\lambda_C \sin^2 \frac{\theta}{2},$$

donde hemos reemplazado la longitud de onda Compton $\lambda_C \equiv h/(m_e c)$. Esta expresión concuerda adecuadamente con los resultados experimentales, lo que resulta una nueva confirmación de la cuantización de los posibles intercambios de energía y también de la naturaleza corpuscular de la radiación electromagnética.

1.4. Comportamiento ondulatorio de partículas

Los ejemplos anteriores muestran las características que la radiación electromagnética exhibe como partículas. En 1923 de Broglie sugirió que esta dualidad “onda-partícula” debía de ser universal: toda partícula material se comporta también como onda. Análogamente a lo encontrado para fotones, la longitud de onda y el vector de onda asociados con una partícula de impulso \mathbf{p} son respectivamente

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (\text{longitud de onda de de Broglie}), \quad \mathbf{k} = \frac{\mathbf{p}}{\hbar},$$

La hipótesis de de Broglie fue verificada observando difracción de electrones, y hubo dos experimentos importantes por su relevancia histórica. En primer lugar Davisson y Germer en 1927 dispersaron un haz de electrones de 54 eV mediante un “cristal” (estructura elemental periódica) de níquel, en un montaje similar al de difracción de Bragg para rayos x. Aunque hay dispersión en todas las direcciones, hay un mínimo para $\phi = 35^\circ$ y un máximo para $\phi = 50^\circ$. Este patrón se repite aun con haces de electrones de bajísima intensidad, como para considerar que solo se dispersa un electrón por vez. Se reproduce así el esquema de los patrones de interferencia constructiva y destructiva que se observan con la radiación electromagnética: en la difracción de rayos x, cada plano cristalino se comporta como si reflejara las ondas incidentes; el máximo del experimento de Davisson-Germer corresponde al primer orden ($n=1$) de la ley de Bragg

$$n\lambda = 2d \sin \theta,$$

donde d es la separación de los planos cristalinos. Los electrones dispersados en el máximo deberían entonces tener asociada una longitud de onda

$$\lambda = 2d \cos \frac{\phi}{2}.$$

Sabiendo que en este caso $d = 0,091 \text{ nm}$ ($0,91 \text{ \AA}$), del experimento resulta $\lambda = 2 \times 0,091 \text{ nm} \times \cos 25^\circ = 0,165 \text{ nm}$; como la energía cinética es $54 \text{ eV} = p^2/(2m_e)$, según la hipótesis de de Broglie $\lambda = h/p$ esto corresponde a $\lambda = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s} / \sqrt{2 \times 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \times 54 \text{ eV} \times 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J/eV}} = 0,167 \text{ nm}$, ¡un tremendo éxito!

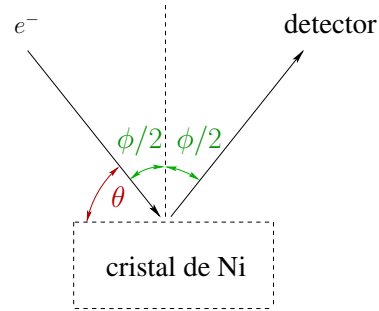
En 1928 Thomson también difractó electrones a través de un film delgado policristalino, confirmando la hipótesis de de Broglie y el comportamiento ondulatorio de los electrones. Estos experimentos inspiraron muchos otros, observándose bandas de interferencias al involucrar partículas cada vez más grandes: neutrones, protones, átomos de helio, etc. Recientemente, el equipo de Zeilinger y Arndt mostraron experiencias de difracción utilizando moléculas de C_{60} ^a y luego en *fluorofulerenos* $\text{C}_{60}\text{F}_{48}$ ^b, que casi pertenecen al dominio clásico: los objetos con mayor masa poseen mayor impulso, y por lo tanto menor longitud de onda asociada, de modo que no evidencian comportamiento ondulatorio.

El patrón de interferencia sugiere describir el estado de un electrón mediante una onda plana

$$\psi(\mathbf{r}, t) = A e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} = A e^{i(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - Et)/\hbar},$$

^aNature, 1999.

^bPhys. Rev. Lett., 2003.



llamada ingeniosamente “función de onda”. Pero, ¿qué representa esta función? Antes de avanzar en su significado, analicemos qué puede ocurrir con un experimento de doble rendija con un haz de electrones. Claramente, si las partículas son clásicas, un detector ubicado detrás de las rendijas registra la suma de lo que detecta con cada rendija abierta por separado. Sin embargo, para nuestras partículas cuánticas, lo que se detecta no puede ser la suma de las intensidades por separado, sino, al igual que con ondas electromagnéticas, debería corresponder a la suma de amplitudes (complejas), con lo cual aparece un patrón de interferencia análogo al observado en experiencias de óptica.

Evidentemente, el significado de la función de onda debe desprenderse de la asociación de la probabilidad de hallar a la partícula microscópica en la posición \mathbf{r} al instante t con $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2$. Sin embargo, naturalmente surge el interrogante acerca de cuál fue la rendija a través de la cual pasó cada uno de los electrones detectados: este experimento también ha sido realizado con bajas intensidades incidentes, de manera que el detector detrás de las rendijas detecta solo un electrón por vez.

Con este experimento se establece el carácter *indeterminista* del mundo microscópico: es imposible seguir una partícula y determinar su trayectoria. Si quisiéramos relevar por cuál de las rendijas pasa un electrón, podríamos disponer un haz de luz detrás de la pared con las rendijas para relevar cada caso. Sin embargo, destruiríamos automáticamente el patrón de interferencia al interactuar con un electrón, pues cambiaríamos su estado al impactarlo con un fotón. Más adelante volveremos sobre qué significa el proceso de medición en la cuántica.

Claramente los electrones exhiben propiedades de partículas y también de ondas. Estos dos tipos de rasgos no son incompatibles en el mundo microscópico, sino complementarios; es por ello que visto de este modo, a veces se invoca a la dualidad onda-partícula como *principio de complementariedad*.

Las explicaciones que se dan para los experimentos de difracción de electrones y de doble rendija sugieren que la superposición de ondas que representan diferentes estados de un sistema también es un estado válido. Por ejemplo si $\psi_1(\mathbf{r}, t)$ y $\psi_2(\mathbf{r}, t)$ corresponden respectivamente a la emisión desde la rendija 1 y de la rendija 2 por separado, cualquier estado

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \alpha_1 \psi_1(\mathbf{r}, t) + \alpha_2 \psi_2(\mathbf{r}, t)$$

también representa un estado físicamente posible, y por ello encontramos el patrón de interferencia en nuestro detector. La “intensidad” registrada en ese caso será

$$|\psi(\mathbf{r}, t)|^2 = |\alpha_1 \psi_1(\mathbf{r}, t)|^2 + |\alpha_2 \psi_2(\mathbf{r}, t)|^2 + \alpha_1^* \psi_1^*(\mathbf{r}, t) \alpha_2 \psi_2(\mathbf{r}, t) + \alpha_1 \psi_1(\mathbf{r}, t) \alpha_2^* \psi_2^*(\mathbf{r}, t),$$

y en los dos últimos términos está contenida la interferencia (igual que en óptica), pues allí intervienen las diferencias de fase entre los dos estados, pudiendo contribuir con términos negativos al miembro de la derecha.

1.5. Principio de incertidumbre de Heisenberg

Todas estas consideraciones acerca de la naturaleza indeterminista del mundo microscópico inspiraron lo que hoy conocemos como *principio de incertidumbre de Heisenberg*. En mecánica clásica las ecuaciones de movimiento junto a las condiciones iniciales ($\mathbf{r}_o, \mathbf{v}_o$) determinan completamente el estado ($\mathbf{r}(t), \mathbf{v}(t)$) para cualquier instante t posterior (e incluso previo), es decir es claramente determinista. En cuántica en cambio vemos que el estado de una partícula se representa mediante una función de onda, *no localizada*: los conceptos de posición exacta, momento preciso y trayectoria única no tienen sentido en la escala microscópica. El principio de incertidumbre de Heisenberg se estableció originalmente de la siguiente manera:

Si la componente x del momento lineal de una partícula se mide con una incertidumbre Δp_x , entonces su posición no puede medirse simultáneamente con mayor precisión que $\Delta x = \frac{\hbar}{2\Delta p_x}$.

Por supuesto, esto es válido para cualquiera de las componentes tridimensionales de \mathbf{r} y \mathbf{p} . En el ámbito macroscópico esto no tiene relevancia; en cambio para medir la posición de un electrón necesitamos radiación de longitud de onda muy corta (del tamaño de un átomo), cuya energía es alta y puede cambiar mucho el impulso original del electrón.

El principio de incertidumbre puede generalizarse a cualquier par de variables dinámicas complementarias o canónicamente conjugadas. Por ejemplo, para energía y tiempo debe cumplirse la relación

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}.$$

Del mismo modo, se puede enunciar para el momento angular L y la coordenada angular ϕ correspondiente

$$\Delta L \Delta \phi \geq \frac{\hbar}{2} .$$

Este principio de incertidumbre refuerza la idea de que las estimaciones que pueden darse en cuántica siempre son probabilísticas. Como sugerimos más arriba, Born en 1927 interpretó a $|\psi|^2$ como la densidad de probabilidad de hallar a la partícula en \mathbf{r} . Así, $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3\mathbf{r} = dP(\mathbf{r}, t)$ es la probabilidad de encontrar a la partícula en el instante t en un entorno $d^3\mathbf{r}$ de \mathbf{r} . La condición de normalización sobre la probabilidad $P(\mathbf{r}, t)$ se traduce en la normalización de la función de onda

$$\int d^3\mathbf{r} |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 = 1 .$$

Pronto volveremos sobre la interpretación probabilística de la función de onda en diferentes situaciones.

1.6. Modelos atómicos

Después de descubrir experimentalmente el núcleo atómico en 1911, Rutherford propuso un modelo para explicar las propiedades del átomo: electrones orbitando alrededor de un núcleo positivo de masa mucho mayor. Este *modelo planetario* tiene dos defectos importantes: por un lado los átomos serían inestables, pues las cargas aceleradas irradian y van perdiendo energía, de manera que las órbitas se irían achicando hasta que finalmente el átomo colapsaría; por otro lado, esa emisión de radiación de frenado debería abarcar un continuo de frecuencias, lo que tampoco concuerda con las determinaciones experimentales.

1.6.1. El modelo atómico de Bohr

En 1913 Bohr propuso un modelo más estable pensando solo en órbitas circulares. Sus hipótesis son contrarias a la clásica, y sin duda arbitrarias:

- Solo se permiten órbitas “estables” (estados estacionarios) con ciertas energías discretas E_1, E_2, E_3 , etc.
- Las órbitas permitidas tienen momento angular múltiplo entero de $\hbar = \frac{h}{2\pi}$

$$L = n\hbar \quad (\text{regla de cuantización de Bohr})$$

- El electrón no pierde energía (no emite) si permanece en una órbita estacionaria. Los intercambios de energía son discretos, saltando de una órbita a otra; la diferencia de energía correspondiente a la transición electrónica de la órbita m hacia la n es liberada ($E_m > E_n$, por eso decae) mediante la emisión de un fotón cuya energía es

$$h\nu = E_m - E_n .$$

Teniendo en cuenta solo la interacción coulombiana (la gravitatoria es 10^{-40} veces menor), a partir de $L = n\hbar$ puede obtenerse el radio de la órbita n -ésima y la velocidad lineal en esa órbita (ejercicio) para el caso del átomo de hidrógeno, es decir con un solo protón en el núcleo:

$$r_n = \left(\frac{4\pi\epsilon_o\hbar^2}{m_e e^2} \right) n^2 = n^2 a_o \quad v_n = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o} \frac{1}{n\hbar} ,$$

donde ϵ_o es la constante dieléctrica en el vacío, e , la carga del electrón y $a_o = 0,053$ nm es el *radio de Bohr* (igual al radio de la primera órbita). En el átomo de hidrógeno, como la masa del protón es mucho mayor que la del electrón, puede pensarse que el protón no se mueve (la masa reducida de este sistema es muy parecida a m_e), de modo que

$$E_n = \frac{1}{2} m_e v_n^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o r_n} = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_o r_n} = -\frac{m_e e^4}{2\hbar^2 (4\pi\epsilon_o)^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{\mathcal{R}}{n^2} ,$$

donde hemos introducido la constante de Rydberg $\mathcal{R} = 13,6$ eV ($=E_1$). Estas “energías de Bohr” corresponden a estados ligados, y por eso sus valores son negativos.

De este modo el estado fundamental (de menor energía) se da para $n=1$, en cuyo caso $r_1 = a_o$ y $E_1 = -\mathcal{R}$. Cualquier estado con $n > 1$ es un estado excitado del átomo, con $E_n > E_1$ (aunque no en valor absoluto). Los estados con $E > 0$ corresponden a estados no ligados, en los que el átomo queda ionizado. Todos los cálculos previos pueden reproducirse para los *átomos hidrogenoides*, es decir un electrón orbitando alrededor de un

núcleo con Z protones: en este caso debemos considerar la interacción coulombiana de una carga $-e$ con $+Ze$, resultando

$$r_n = \frac{a_0}{Z} n^2 \quad \text{y} \quad E_n = -\frac{Z^2 \mathcal{R}}{n^2}.$$

La condición de cuantización de Bohr puede asociarse con la hipótesis de de Broglie, ya que la circunferencia con radio r_n contiene exactamente

$$n\lambda_n = n \frac{h}{m_e v_n} \quad (\text{ejercicio}),$$

complementando la idea de órbitas estacionarias.

El gran mérito del modelo atómico de Bohr es predecir correctamente la definición de las líneas espectrales emitidas: cuando se somete un gas a una descarga eléctrica (o a una llama), la radiación emitida consiste en unas líneas brillantes (de cierto color) con regiones negras entre ellas. Como $E_n = -\mathcal{R}/n^2$, cuando un electrón decae del estado m al n libera un *cuanto* de radiación con energía

$$h\nu = \mathcal{R} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right).$$

Las emisiones de radiación asociadas con decaimientos hacia el estado fundamental ($n=1$) conforman la *serie de Lyman*, en el espectro ultravioleta; los decaimientos hacia $n=2$ integran la *serie de Balmer*, con longitudes de onda en el visible; la *serie de Paschen* corresponde a decaimientos hacia $n=3$ y son emisiones con energías en el infrarrojo. En lugar de continuar hasta $n=74$, avancemos y apresuremos nuestro encuentro con el futuro.

1.7. Regla de cuantización de Wilson-Sommerfeld

Hasta aquí contamos con el postulado de Planck para cuantizar la energía como $E = h\nu$ en el caso de intercambio de radiación electromagnética, y también las reglas de cuantización derivadas del modelo atómico de Bohr ($L = n\hbar$). En 1916 Wilson y Sommerfeld intentaron formalizar estas ideas proveyendo reglas que contuvieran a las anteriores: según esta propuesta, para sistemas cuyas coordenadas son periódicas en el tiempo debe estar cuantizada la variable acción de la mecánica clásica:

$$\oint p dq = nh \quad (n = 0, 1, 2, \dots)$$

Veamos en un par de ejemplos que la regla de cuantización de Wilson-Sommerfeld efectivamente contiene a las anteriores. Para un oscilador armónico unidimensional, puede verificarse (ejercicio) que

$$\oint p dq = \frac{E}{\nu},$$

la cual debe ser múltiplo de h , de modo que $E_n = nh\nu$, en consonancia con el postulado de Planck si asociamos cada modo electromagnético de una cavidad con un oscilador armónico. Si analizamos un electrón moviéndose en una órbita circular, utilizando la coordenada angular ϕ obtenemos

$$\oint L d\phi = nh.$$

Como en un potencial central el momento angular L se mantiene constante, vemos que esta condición se traduce como $L = n\hbar$, como recomendaba el modelo de Bohr.

Estas reglas de cuantización gobernaron la cuántica de 1900 a 1925, y a los desarrollos logrados durante ese período se los abarca bajo el nombre de “vieja teoría cuántica”.

2. Paquetes de onda: ecuación de Schrödinger (basado en el texto de Zettili)

En física clásica una partícula está bien localizada: su velocidad y posición pueden darse simultáneamente con precisión arbitraria. La cuántica, en cambio, asocia a cada partícula material una función de onda: la onda de materia según la conjetura de de Broglie. Como vimos, este es un cambio verdaderamente importante, ya que las ondas se extienden en todo el espacio, y en general no pueden pensarse como algo localizado. A lo sumo podemos esperar que una función de onda tenga amplitud grande cerca de donde pasaría la trayectoria de la correspondiente partícula clásica, y se anule lejos de esa región.

Una función así *localizada* es un “paquete de ondas”: grupo de ondas con frecuencias levemente diferentes, y fases y amplitudes tales que interfieren constructivamente en una región reducida del espacio y destructivamente fuera de ella. Esta composición de ondas resulta razonable en virtud del principio de superposición que aceptamos a partir de los experimentos de difracción o el de la doble rendija. Para superponer muchas ondas planas recurrimos naturalmente a las transformadas de Fourier, que nos depararon tan gratas emociones en un tiempo que añoramos. Por ejemplo, en una dimensión

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dk \phi(k) e^{i(kx - \omega t)}, \quad (2)$$

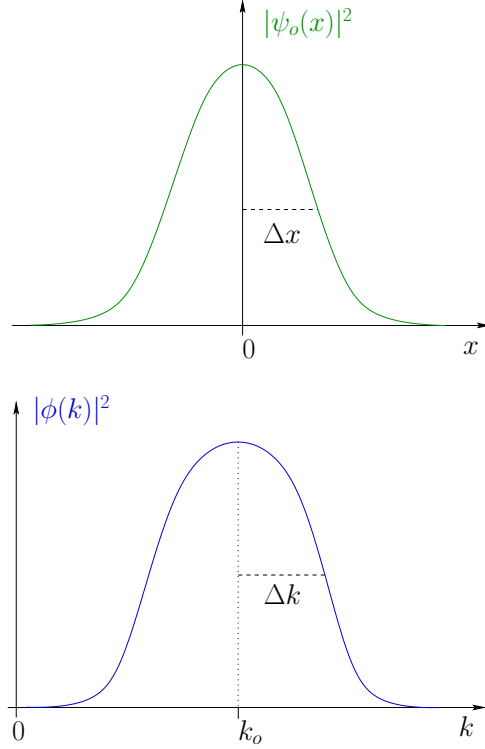
donde la *amplitud* del paquete de ondas $\phi(k)$ indica de algún modo la presencia de la onda plana con frecuencia ω y vector de onda k . En particular para $t=0$

$$\psi_o(x) \equiv \psi(x, 0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dk \phi(k) e^{ikx};$$

es decir, $\phi(k)$ es la transformada de Fourier de $\psi_o(x)$

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

Esto significa que cuando conocemos $\phi(k)$ es posible determinar $\psi_o(x)$ y viceversa. En el caso de una onda que tenga solo valores de k más o menos próximos a cierto k_o , en $x=0$ el integrando suma constructivamente para los diferentes k (si $\phi(k)$ es real), ya que $e^{ikx} = 1$; en cambio si $|x|$ se aleja bastante de $x=0$, e^{ikx} cambia rápidamente de signo a medida que varía k , por lo que la integral puede anularse. Es decir, hay alta probabilidad de encontrar la partícula en $x=0$ y se achica a medida que $|x|$ crece. El mismo significado se asigna a $\phi(k)$: la probabilidad de tener valores de k próximos a k_o es alta, y se reduce para valores de k alejados de k_o .



Entonces, así como $|\psi(x, t)|^2$ representa la densidad de probabilidad de hallar a la partícula en la posición x al tiempo t , $|\phi(k)|^2 dk$ es la probabilidad de tener un vector de onda en el intervalo $[k, k+dk]$. Además, es fácil demostrar (teorema de Parseval) que la densidad de probabilidad $|\phi(k)|^2$ está adecuadamente normalizada:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dk |\phi(k)|^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} dx |\psi(x)|^2 = 1.$$

Para demostrarlo (ejercicio), solo es necesario recordar que la delta de Dirac puede definirse como

$$\delta(x' - x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dk e^{ik(x' - x)}.$$

Usando la relación de de Broglie $k = p/\hbar$, $E = \hbar\omega$, y redefiniendo $\varphi(p) = \phi(k)/\sqrt{\hbar}$ de modo que $|\varphi(p)|^2$ también sea una densidad de probabilidad normalizada para la variable p , podemos escribir

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} dp \varphi(p) e^{i(px - Et)/\hbar},$$

y a partir de evaluar $\psi_o(x)$, la transformada de Fourier en este caso es

$$\varphi(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \psi_o(x) e^{-ipx/\hbar}.$$

Usaremos esta representación de $\varphi(p)$ con la variable p alternativamente con la distribución $\phi(k)$.

Un ejemplo que ayuda a interpretar el significado de las funciones de ondas es el paquete de ondas gaussiano

$$\phi(k) = A e^{-a^2(k-k_o)^2/4}, \quad (3)$$

donde A se obtiene a partir de la condición de normalización (ejercicio). Es sencillo verificar que la transformada de Fourier de una gaussiana es otra gaussiana, que en este caso resulta

$$\psi_o(x) = \left(\frac{2}{\pi a^2}\right)^{1/4} e^{ik_o x} e^{-x^2/a^2}.$$

A partir de estas densidades de probabilidad es posible calcular los valores medios para las variables mediante el procedimiento habitual

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \, x |\psi(x, t)|^2,$$

y el valor medio de cualquier función de estas variables, en particular

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \, x^2 |\psi(x, t)|^2,$$

mediante la cual puede evaluarse la desviación cuadrática media

$$\Delta x = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2} = \sqrt{\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle}.$$

Del mismo modo, para la variable k ,

$$\langle k \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dk \, k |\phi(k)|^2, \quad \langle k^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dk \, k^2 |\phi(k)|^2, \quad \Delta k = \sqrt{\langle k^2 \rangle - \langle k \rangle^2}.$$

En el caso de la distribución gaussiana (3) resulta (ejercicio) $\langle x \rangle = 0$, $\langle k \rangle = k_o$ y

$$\Delta x = \frac{a}{2}, \quad \Delta k = \frac{1}{a} \quad \Rightarrow \quad \Delta x \, \Delta k = \frac{1}{2},$$

y como $p = \hbar k$,

$$\Delta x \, \Delta p = \frac{\hbar}{2}.$$

Vemos así que para el paquete gaussiano se tiene la incertidumbre mínima predicha por el principio de Heisenberg.

2.1. Propagación de un paquete de ondas

Veamos ahora qué ocurre si la propagación del paquete de ondas se realiza en un medio *no dispersivo*, es decir se cumple la relación $\omega = v_o k$, donde v_o es una constante. Aunque todavía no sabemos qué significa esto, está claro que se cumple

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dk \, \phi(k) e^{ik(x-v_o t)} = \psi_o(x - v_o t),$$

es decir el paquete de ondas se propaga a velocidad v_o constante, *sin distorsión*.

En general hay que esperar que no haya necesariamente una relación $\omega(k)$ lineal, como en los medios *dispersivos* que conocíamos de la electrodinámica. En ese caso, si $\phi(k)$ está más o menos concentrada alrededor de cierto k_o , interesan solo valores de k próximos a k_o , por lo que retenemos los primeros términos en el desarrollo de Taylor

$$\omega(k) = \omega(k_o) + (k - k_o) \left. \frac{d\omega}{dk} \right|_{k_o} + \frac{1}{2} (k - k_o)^2 \left. \frac{d^2\omega}{dk^2} \right|_{k_o} + \dots$$

Aquí reconocemos la *velocidad de grupo*

$$v_g \equiv \left. \frac{d\omega}{dk} \right|_{k_o},$$

y también recordamos la definición de *velocidad de fase* $v_f = \omega(k)/k$, aunque en este contexto esta última tiene poco significado físico. En particular, si denotamos como $v_f^o = \omega(k_o)/k_o$ a la velocidad de fase asociada con k_o , $q = k - k_o$ y $\omega''(k) = d^2\omega/dk^2$, podemos reescribir (2) como

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ik_o(x-v_f^o t)} \int_{-\infty}^{+\infty} dq \, \phi(k_o + q) e^{iq(x-v_g t)} e^{-iq^2 \omega''(k_o)t/2 + \dots}.$$

Al igual que en la propagación de ondas electromagnéticas, vemos que si bien cada componente individual con vector de onda k se mueve con v_f , el paquete como un todo se mueve con v_g .

Si la partícula viaja en un potencial $V(x) = \text{constante}$, v_g puede deducirse aproximando la energía de la partícula mediante algún valor promedio $\bar{p} = \hbar \bar{k}$ de impulso

$$E \simeq \frac{\bar{p}^2}{2m} + V = \hbar \bar{\omega} ,$$

$$\hookrightarrow v_g = \frac{dE(\bar{p})}{d\bar{p}} = \frac{\bar{p}}{m} ,$$

que es la velocidad con que se traslada una partícula clásica. En muchas ocasiones nos referiremos a esto diciendo que el centro del paquete de ondas viaja obedeciendo la clásica (o que sigue la trayectoria predicha por la clásica). Este análisis también sugiere que en general la velocidad de grupo va cambiando a medida que el paquete de ondas avanza si el potencial no es constante, pues condiciona los valores que toma \bar{p} , y por ende, v_g .

En el caso general del paquete gaussiano propagándose en un medio dispersivo, es necesario incluir (al menos) el término cuadrático en la expansión de $\omega(k)$. Un ejercicio interesante es hallar cómo queda conformado el paquete para un instante t cualquiera

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left(\frac{a^2}{2\pi} \right)^{1/4} e^{ik_o(x-v_g t)} \int_{-\infty}^{+\infty} dq e^{iq(x-v_g t)} e^{-[a^2/4 + i\omega''(k_o)t/2]q^2 + \dots} .$$

La solución nos permite ver que (ejercicio)

$$|\psi(x, t)|^2 = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \Delta x(t)} e^{-[(x-v_g t)/\Delta x(t)]^2/2} ,$$

con

$$\Delta x(t) = \frac{a}{2} \sqrt{1 + \frac{4}{a^4} [\omega''(k_o)]^2 t^2} = \Delta x_o \sqrt{1 + \frac{[\omega''(k_o)]^2 t^2}{4\Delta x_o^4}} .$$

Al igual que en el caso anterior, el centro del paquete se traslada con v_g . Vemos en cambio que en el caso de propagarse en un medio dispersivo, la función de onda inicialmente tiene un ancho $\Delta x_o = a/2$ y va creciendo con t , debido a la inclusión del término cuadrático en $\omega(k)$ (claramente, si $t \ll \Delta x_o^2 / \omega''(k_o)$, no se nota ningún ensanchamiento).

2.2. El impulso como operador en el espacio de coordenadas

El momento lineal reviste un significado muy especial en la cuántica. Si calculamos su valor de expectación $\langle \mathbf{p} \rangle$ para un estado arbitrario $\psi(\mathbf{r}, t)$, recordando que $|\varphi(\mathbf{p})|^2 = |\phi(\mathbf{k})|^2 / \hbar^3$ es una densidad de probabilidad,

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{p} \rangle &= \int d^3p \varphi(\mathbf{p}, t)^* \mathbf{p} \varphi(\mathbf{p}, t) \\ &= \frac{1}{(2\pi)^{3/2} \hbar^3} \int d^3p \int d^3r' e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}'/\hbar} \psi^*(\mathbf{r}', t) \mathbf{p} \int d^3r e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} \psi(\mathbf{r}, t) \\ &= \frac{1}{(2\pi)^{3/2} \hbar^3} \int d^3p \int d^3r' e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}'/\hbar} \psi^*(\mathbf{r}', t) \int d^3r \left[-\frac{\hbar}{i} \nabla e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} \right] \psi(\mathbf{r}, t) . \end{aligned}$$

Integrando por partes y teniendo en cuenta que $\psi \rightarrow 0$ cuando $|\mathbf{r}| \rightarrow \infty$, obtenemos

$$\langle \mathbf{p} \rangle = \frac{1}{(2\pi)^{3/2} \hbar^3} \int d^3r \int d^3r' \psi^*(\mathbf{r}', t) \left[\frac{\hbar}{i} \nabla \psi(\mathbf{r}, t) \right] \int d^3p e^{i\mathbf{p}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')/\hbar} ,$$

y recordando que

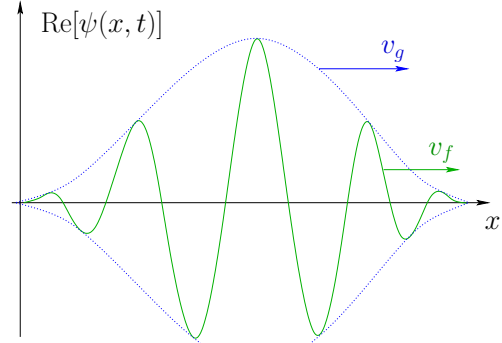
$$\frac{1}{(2\pi)^{3/2} \hbar^3} \int d^3p e^{i\mathbf{p}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')/\hbar} = \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') ,$$

vemos que para cualquier estado $\psi(\mathbf{r}, t)$ se cumple que

$$\langle \mathbf{p} \rangle = \int d^3r \psi^*(\mathbf{r}, t) \frac{\hbar}{i} \nabla \psi(\mathbf{r}, t) ,$$

de modo que naturalmente se asocia

$$\mathbf{p} = -i\hbar \nabla .$$



2.3. Ecuación de Schrödinger

La pregunta que surge a esta altura es: ¿cuál será la ecuación que gobierne la evolución general de $\psi(\mathbf{r}, t)$? Disponemos de varios indicios respecto de esta ecuación:

- ★ debe ser una ecuación diferencial de primer orden en t , para que $\psi(\mathbf{r}, t)$ quede determinada a partir de $\psi(\mathbf{r}, 0)$;
- ★ debe ser lineal en ψ , de manera que valga el principio de superposición;
- ★ debe ser homogénea, para que la condición de normalización valga para todo t —la ecuación de continuidad (5) nos permitirá demostrarlo;
- ★ esta ecuación debe ser satisfecha por las ondas planas

$$\psi(\mathbf{r}, t) = C e^{i[\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - p^2/(2m)t]/\hbar}.$$

En el caso de las ondas planas se cumple

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \frac{p^2}{2m} \psi = -\frac{i}{\hbar} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi.$$

Reuniendo toda esta información, obtenemos la *ecuación de Schrödinger* para la partícula libre:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}, t) \quad (4)$$

Es importante notar que para la partícula libre entonces

$$\omega = \frac{E}{\hbar} = \frac{p^2}{2\hbar m},$$

de manera que *siempre* hay ensanchamiento del paquete de ondas, tal como dedujimos más arriba.

También es interesante evaluar cómo cambia la densidad de probabilidad $\rho(\mathbf{r}, t) = |\psi(\mathbf{r}, t)|^2$ de hallar a la partícula a medida que transcurre t

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \psi^* \dot{\psi} + \dot{\psi}^* \psi.$$

Utilizando la ecuación de Schrödinger para reemplazar $\dot{\psi} \equiv \partial \psi / \partial t$ y su conjugada $\dot{\psi}^*$ obtenemos

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \frac{i\hbar}{2m} \left[\psi^* (\nabla^2 \psi) - (\nabla^2 \psi^*) \psi \right],$$

de modo que resulta natural definir la *corriente de densidad de probabilidad* o *flujo de probabilidad* como

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = -\frac{i\hbar}{2m} \left[\psi^* (\nabla \psi) - (\nabla \psi^*) \psi \right].$$

De aquí surge la *ecuación de continuidad*

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = 0, \quad (5)$$

la cual representa de la conservación de la probabilidad asociada con la función de onda ψ ^c. Esta ecuación es similar a la que conocíamos de la electrodinámica o a la que aparece en dinámica de fluidos. En particular, podemos ver que \mathbf{j} está efectivamente relacionada con el momento lineal, ya que al multiplicar (5) por \mathbf{r} e integrar sobre todo el espacio obtenemos

$$\frac{d\langle \mathbf{r} \rangle}{dt} = \int d^3r \mathbf{r} \frac{\partial \rho}{\partial t} = - \int d^3r \mathbf{r} (\nabla \cdot \mathbf{j}) = \int d^3r \mathbf{j},$$

donde queda como ejercicio la integración por partes para obtener el último miembro. Usando la definición de \mathbf{j} e integrando por partes obtenemos la relación

$$m \frac{d\langle \mathbf{r} \rangle}{dt} = \int d^3r \psi^* (-i\hbar \nabla) \psi = \langle \mathbf{p}(t) \rangle,$$

^cEjercicio: demostrar que una inhomogeneidad en la ecuación de Schrödinger hace perder la condición de normalización que se impone para $\psi(\mathbf{r}, t)$.

es decir, los valores medios obedecen las leyes de la clásica. Este resultado es conocido como *teorema de Ehrenfest*, y veremos que tiene varias versiones.

Del análisis precedente de la partícula libre resulta natural la asociación $\mathbf{p} \rightarrow -i\hbar\nabla$, es decir que el impulso en cuántica se representa en realidad mediante un operador diferencial; también vimos que algo similar ocurre con la energía, lo que nos llevaría a identificar $E \rightarrow i\hbar\partial/\partial t$. El *principio de correspondencia* establece justamente que en cuántica las cantidades físicas tienen asignados operadores. Por supuesto, las relaciones de la mecánica cuántica deben corresponderse con los resultados de la clásica cuando sea pertinente.

La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para la partícula libre (4) evoca claramente la relación clásica

$$E = \frac{\mathbf{p}^2}{2m},$$

lo que naturalmente sugiere que en el caso de una partícula sometida a un potencial $V(\mathbf{r})$, la relación general

$$E = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r})$$

debe tener su correspondencia en cuántica. Justamente, siguiendo con las asociaciones anteriores se llega a la *ecuación de Schrödinger* sobre la cual está basada la teoría cuántica no relativista:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}, t) + V(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}, t) \quad (6)$$

Identificando al operador hamiltoniano

$$\hat{H} \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r})$$

reescribimos (6) como

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \hat{H} \psi(\mathbf{r}, t) \quad (7)$$

Afortunadamente, la ecuación de Schrödinger (6) implica también la ecuación de continuidad (5) aun en presencia de un potencial $V(\mathbf{r}) \neq 0$ (ejercicio: verificar). Para ello es importante que $V(\mathbf{r})$ sea real, lo que resulta de las restricciones que deben imponerse a los operadores con que trabajaremos en la física cuántica.

Es importante notar que no hemos *deducido* las ecuaciones (4) o (6)-(7); simplemente vimos su plausibilidad, de manera que no nos resulten tan extrañas. La ecuación de Schrödinger forma parte de los *postulados de la cuántica*, y por lo tanto no se derivan formalmente, sino que se aceptan como punto de partida para desarrollar una teoría. Lo mismo ocurre con el principio de mínima acción de la mecánica clásica o las ecuaciones de Maxwell en el electromagnetismo. Por supuesto, como en toda construcción teórica se proponen los postulados de manera que sus predicciones concuerden con la evidencia experimental.

2.4. Postulados de la Mecánica Cuántica

Postulado 1. El estado de un sistema físico se describe mediante una función de onda $\psi(\mathbf{r}, t)$ o un vector $|\psi(t)\rangle$ de un espacio de Hilbert. Esta función de onda contiene toda la información posible sobre el sistema estudiado.

(El hecho de que hablemos de espacios de Hilbert hace que se sobreentienda que aceptamos el principio de superposición.)

Postulado 2. A cada cantidad físicamente medible A (llamada “observable” o “variable dinámica”) corresponde un operador hermitiano \hat{A} .

Postulado 3. La medición de un observable A se representa formalmente por la acción de \hat{A} sobre $|\psi(t)\rangle$. Los únicos resultados posibles son los autovalores A_n (reales) de \hat{A} ($\hat{A}|\psi_n\rangle = A_n|\psi_n\rangle$). Cuando medimos un determinado A_n , el estado del sistema inmediatamente después de la medición pasa a ser el autovector $|\psi_n\rangle$ correspondiente.

Postulado 4. La probabilidad de medir el resultado A_n de un estado $|\psi\rangle = \sum_n c_n |\psi_n\rangle$ es $P(A_n) = |c_n|^2$, si A_n no está degenerado (si está degenerado, hay que sumar los $|c_n|^2$ correspondientes).

Si el sistema ya está en el estado $|\psi_n\rangle$, en la medición de \hat{A} tengo 100 % certeza sobre el resultado (A_n).

(En espacios de dimensión infinita debemos pensar en densidades de probabilidad, como es habitual.)

Postulado 5. La evolución del vector de estado $|\psi(t)\rangle$ está gobernada por la ecuación de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle ,$$

donde \hat{H} es el operador hamiltoniano correspondiente a la energía total del sistema.

En virtud de la asociaciones de cantidades físicas con operadores, haremos un breve repaso de espacios vectoriales, productos escalares y algunas definiciones algebraicas con las que trabajaremos a continuación.

3. Espacios de Hilbert y operadores (basado en Zettili, Shankar, Griffiths, etc.)

En un veloz repaso de álgebra, recordamos los conceptos de espacios vectoriales, espacios de Hilbert, producto escalar y operadores lineales. Estas herramientas son fundamentales para la formulación de la teoría cuántica.

3.1. Espacios vectoriales lineales

Un *espacio vectorial lineal* \mathcal{V} consiste de un conjunto de vectores $|\alpha\rangle, |\beta\rangle, |\gamma\rangle, \dots$ y un conjunto de escalares a, b, c, \dots , junto a las siguientes reglas algebraicas para sumar vectores y multiplicarlos por escalares:

Adición La suma conforma un *grupo abeliano*, es decir, $\forall |\alpha\rangle, |\beta\rangle, |\gamma\rangle \in \mathcal{V}$:

- $|\alpha\rangle + |\beta\rangle \in \mathcal{V}$;
- $|\alpha\rangle + |\beta\rangle = |\beta\rangle + |\alpha\rangle$ (conmutativa);
- $(|\alpha\rangle + |\beta\rangle) + |\gamma\rangle = |\alpha\rangle + (|\beta\rangle + |\gamma\rangle)$ (asociativa);
- existe un vector nulo $|0\rangle$, tal que $|\alpha\rangle + |0\rangle = |\alpha\rangle$;
- existe el vector recíproco $|\alpha\rangle$ tal que $|\alpha\rangle + |\alpha\rangle = |0\rangle$.

Multiplicación por escalares: $\forall |\alpha\rangle, |\beta\rangle, |\gamma\rangle \in \mathcal{V}$ y a, b, c escalares ($\in \mathbb{R}$ o \mathbb{C}), se cumple

- $a|\alpha\rangle + b|\beta\rangle \in \mathcal{V}$;
- $a(|\alpha\rangle + |\beta\rangle) = a|\alpha\rangle + a|\beta\rangle$, $(a+b)|\alpha\rangle = a|\alpha\rangle + b|\alpha\rangle$ (distributiva);
- $a(b|\alpha\rangle) = (ab)|\alpha\rangle$ (asociativa);
- existen los escalares 0 y 1, tales que $1|\alpha\rangle = |\alpha\rangle 1 = |\alpha\rangle$, $0|\alpha\rangle = |\alpha\rangle 0 = |0\rangle$.

3.2. Espacios de Hilbert

Un espacio \mathcal{H} es un espacio de Hilbert si satisface las siguientes propiedades:

- \mathcal{H} es un espacio vectorial lineal.
- \mathcal{H} tiene asociado un **producto escalar** con las siguientes propiedades:
 - $\langle \beta | \alpha \rangle = \langle \alpha | \beta \rangle^*$.

Esta notación es equivalente a la que empleábamos en nuestra adolescencia, $(\beta, \alpha) = (\alpha, \beta)^*$. Elegimos ahora la notación de Dirac, muy conveniente en el entorno de la cuántica, en la cual un vector $|\alpha\rangle$ de nuestro espacio vectorial \mathcal{H} se llama ingeniosamente “ket”, mientras que uno $\langle \beta |$ del espacio dual \mathcal{H}_D se llama “bra”; esta astucia nos permite identificar un producto escalar $\langle \beta | \alpha \rangle$ como un “bra-ket”, superando así el afamado ingenio de los apodos cordobeses.

- Es *bilineal*: por un lado es *lineal* en la segunda componente

$$\langle \gamma | a\alpha + b\beta \rangle = a \langle \gamma | \alpha \rangle + b \langle \gamma | \beta \rangle$$

y *antilineal* en la primera

$$\langle a\alpha + b\beta | \gamma \rangle = a^* \langle \alpha | \gamma \rangle + b^* \langle \beta | \gamma \rangle .$$

- $\langle \alpha | \alpha \rangle = \|\alpha\|^2 \geq 0 \quad \forall |\alpha\rangle \in \mathcal{H}$ y $\langle \alpha | \alpha \rangle = 0$ solo si $|\alpha\rangle = |0\rangle$.
- \mathcal{H} es *separable*: $\forall |\alpha\rangle \in \mathcal{H}$, existe una sucesión de Cauchy $|\psi_n\rangle \in \mathcal{H}$ ($n=1,2,3,\dots$) tal que $\forall \epsilon > 0$ al menos uno de los $|\psi_m\rangle$ de la sucesión cumple $\|\alpha - \psi_m\| < \epsilon$.
- \mathcal{H} es *completo*: toda sucesión de Cauchy $|\psi_n\rangle$ converge dentro de \mathcal{H} ; o sea, la relación $\lim_{n,m \rightarrow \infty} \|\psi_n - \psi_m\| = 0$ define un único límite $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ tal que $\lim_{n \rightarrow \infty} \|\psi - \psi_n\| = 0$.

Propiedades del producto escalar

Las funciones de onda $\psi(\mathbf{r}, t)$ o vectores de estado $|\psi(t)\rangle$ conforman un espacio de Hilbert, ya que su producto escalar

$$\langle \psi | \phi \rangle = \int d^3r \psi^* \phi$$

exige que sean elementos de L^2 , lo que en nuestro caso está garantizado por la condición de normalización

$$\int d^3r |\psi|^2 = \|\psi\|^2 = 1 .$$

Como sabemos, cualquier definición de producto escalar implica la *desigualdad de Schwarz*

$$|\langle \chi | \phi \rangle|^2 \leq \|\chi\|^2 \|\phi\|^2 , \quad (8)$$

donde la igualdad vale solo cuando ψ y ϕ son linealmente dependientes. También recordamos la *desigualdad triangular*

$$\|\psi + \phi\| \leq \|\psi\| + \|\phi\| .$$

Como siempre, dos estados son *ortogonales* cuando $\langle \psi | \phi \rangle = 0$. Son *ortonormales* si además $\|\psi\| = \|\phi\| = 1$.

3.3. Operadores

Un operador \hat{A} es una regla matemática que transforma cada $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ en $|\psi'\rangle = \hat{A}|\psi\rangle \in \mathcal{H}$, y cada $\langle \phi| \in \mathcal{H}_{\mathcal{D}}$ en $\langle \phi'| = \langle \phi | \hat{A} \in \mathcal{H}_{\mathcal{D}}$. Un ejemplo es el operador identidad \hat{I} , definido mediante la relación $\hat{I}|\psi\rangle = |\psi\rangle$. El operador impulso $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$ es otro ejemplo. Y también el operador paridad, que se define con la identidad $\hat{\Pi}\psi(\mathbf{r}) = \psi(-\mathbf{r})$.

El producto de dos operadores \hat{A} y \hat{B} es asociativo por definición

$$(\hat{A}\hat{B})|\psi\rangle = \hat{A}(\hat{B}|\psi\rangle) .$$

Conviene tener en cuenta que en general, $\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$.

El elemento de matriz $\langle \phi | \hat{A} | \psi \rangle$ es un número complejo que puede evaluarse como

$$\langle \phi | \hat{A} | \psi \rangle = \langle \phi | (\hat{A}|\psi\rangle) = (\langle \phi | \hat{A}) | \psi \rangle .$$

En particular, para cualquier operador \hat{A} , su *valor de expectación* en el estado $|\psi\rangle$ es $\langle \hat{A} \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle$ (siempre que $\|\psi\| = 1$).

Un operador es lineal si es distributivo y conmuta con escalares

$$\hat{A}(a_1|\psi_1\rangle + a_2|\psi_2\rangle) = a_1\hat{A}|\psi_1\rangle + a_2\hat{A}|\psi_2\rangle ; \quad (a_1\langle\psi_1| + a_2\langle\psi_2|)\hat{A} = a_1\langle\psi_1|\hat{A} + a_2\langle\psi_2|\hat{A} .$$

El operador adjunto \hat{A}^\dagger de \hat{A} se define mediante la relación $\langle \psi | \hat{A}^\dagger | \phi \rangle = \langle \phi | \hat{A} | \psi \rangle^*$. Pronto veremos que en su representación matricial el adjunto se invoca a menudo como *transpuesto conjugado*; cada vez que conjugemos una expresión reemplazaremos cada escalar a por su conjugado a^* , un operador \hat{A} por su adjunto \hat{A}^\dagger y cada ket $|\psi\rangle$ por el correspondiente bra $\langle\psi|$ (y viceversa). De acuerdo a estas pautas se cumple

$$(\hat{A}^\dagger)^\dagger = \hat{A}$$

$$\begin{aligned}
(\hat{A}^\dagger)^n &= (\hat{A}^n)^\dagger \\
(\hat{A} + \hat{B})^\dagger &= \hat{A}^\dagger + \hat{B}^\dagger \\
(\hat{A}\hat{B})^\dagger &= \hat{B}^\dagger\hat{A}^\dagger \\
(|\psi\rangle\langle\phi|)^\dagger &= |\phi\rangle\langle\psi|
\end{aligned}$$

A menudo utilizaremos la notación $|\hat{A}\psi\rangle \equiv \hat{A}|\psi\rangle$ y $\langle\hat{A}\psi| \equiv \langle\psi|\hat{A}^\dagger$, por ejemplo al escribir el elemento de matriz $\langle\psi|\hat{A}|\phi\rangle = \langle\psi|\hat{A}\phi\rangle = \langle\hat{A}^\dagger\psi|\phi\rangle$.

Un operador es hermitiano cuando $\langle\psi|\hat{A}\phi\rangle = \langle\hat{A}\psi|\phi\rangle \quad \forall |\psi\rangle, |\phi\rangle \in \mathcal{H}$, o lo que es equivalente cuando $\hat{A}^\dagger|\psi\rangle = \hat{A}|\psi\rangle \quad \forall |\psi\rangle \in \mathcal{H}$. Un operador es antihermitiano cuando $\langle\psi|\hat{B}\phi\rangle = -\langle\hat{B}\psi|\phi\rangle \quad \forall |\psi\rangle, |\phi\rangle \in \mathcal{H}$, o bien $\hat{B}^\dagger|\psi\rangle = -\hat{B}|\psi\rangle \quad \forall |\psi\rangle \in \mathcal{H}$.^d

Un proyector \hat{P} es un operador hermitiano e idéntico a su cuadrado

$$\hat{P}^\dagger = \hat{P} \quad \text{y} \quad \hat{P}^2 = \hat{P}.$$

El operador identidad \hat{I} es un ejemplo sencillo de proyector. Es fácil ver que $|\psi\rangle\langle\psi|$ es un proyector (siempre que $\|\psi\| = 1$). Además, la suma de proyectores ortogonales, es decir, construidos con kets ortonormales, también es un proyector (ejercicio).

El conmutador de \hat{A} con \hat{B} se define como

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A},$$

y el anticonmutador, como

$$\{\hat{A}, \hat{B}\} = \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}.$$

Obviamente los operadores \hat{A} y \hat{B} conmutan si $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$, o equivalentemente $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$. Además claramente cualquier operador \hat{A} conmuta consigo mismo, es decir, $[\hat{A}, \hat{A}] = 0$. Si el producto de dos operadores hermitianos \hat{A} y \hat{B} también es hermitiano, entonces conmutan:

$$\hat{A}\hat{B} = (\hat{A}\hat{B})^\dagger = \hat{B}^\dagger\hat{A}^\dagger = \hat{B}\hat{A}.$$

Un ejemplo interesante de conmutadores es el correspondiente a los operadores posición \hat{x} y momento $\hat{p}_x = -i\hbar\partial/\partial x$ (lo mismo para las otras componentes); para ellos puede verificarse (ejercicio) que

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = [\hat{y}, \hat{p}_y] = [\hat{z}, \hat{p}_z] = i\hbar\hat{I}.$$

Muchas propiedades de los conmutadores pueden mostrarse a partir de su definición, entre ellas:

- $[\hat{A}, \hat{B}] = -[\hat{B}, \hat{A}]$ (antisimetría);
- $[\hat{A}, \hat{B} + \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}] + [\hat{A}, \hat{C}]$ (linealidad);
- $[\hat{A}, \hat{B}]^\dagger = [\hat{B}^\dagger, \hat{A}^\dagger]$;
- $[\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} + \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}]$, $[\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] = \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B}$ (distributividad);
- $[\hat{A}, [\hat{B}, \hat{C}]] + [\hat{B}, [\hat{C}, \hat{A}]] + [\hat{C}, [\hat{A}, \hat{B}]] = 0$ (identidad de Jacobi).

3.4. Relación de incertidumbre entre dos operadores

A partir de los valores de expectación de dos operadores en un estado $|\psi\rangle$,

$$\langle\hat{A}\rangle = \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle \quad \text{y} \quad \langle\hat{B}\rangle = \langle\psi|\hat{B}|\psi\rangle,$$

introducimos los operadores

$$\hat{\Delta A} = \hat{A} - \langle\hat{A}\rangle \quad \text{y} \quad \hat{\Delta B} = \hat{B} - \langle\hat{B}\rangle,$$

de modo que podemos evaluar los desvíos cuadráticos medios alrededor de los valores de expectación que resultan (ejercicio)

$$\langle(\hat{\Delta A})^2\rangle = \langle\hat{A}^2\rangle - \langle\hat{A}\rangle^2 \quad \text{y} \quad \langle(\hat{\Delta B})^2\rangle = \langle\hat{B}^2\rangle - \langle\hat{B}\rangle^2.$$

^dA menudo relajamos la notación diciendo que cuando un operador es hermitiano se cumple $\hat{A}^\dagger = \hat{A}$, aunque esto solo es válido para operadores *autoadjuntos*, cuyo dominio de definición suele ser mayor que el de los operadores hermitianos. Solo con esa restricción en mente diremos que los operadores (anti)hermitianos cumplen $\hat{A}^\dagger = (-)\hat{A}$.

Identificamos entonces las incertidumbres en las determinaciones de los observables A y B como

$$\Delta A = \sqrt{\langle (\widehat{\Delta A})^2 \rangle} = \sqrt{\langle \hat{A}^2 \rangle - \langle \hat{A} \rangle^2} \quad \text{y} \quad \Delta B = \sqrt{\langle (\widehat{\Delta B})^2 \rangle} = \sqrt{\langle \hat{B}^2 \rangle - \langle \hat{B} \rangle^2}.$$

Podemos utilizar la desigualdad de Schwarz (8) definiendo los kets $|\chi\rangle = \widehat{\Delta A}|\psi\rangle$ y $|\phi\rangle = \widehat{\Delta B}|\psi\rangle$, notando que $\|\chi\|^2 = \langle (\widehat{\Delta A})^2 \rangle$ (ejercicio), $\|\phi\|^2 = \langle (\widehat{\Delta B})^2 \rangle$ y $\langle \chi|\phi \rangle = \langle (\widehat{\Delta A})(\widehat{\Delta B}) \rangle$, de modo que (8) resulta

$$\langle (\widehat{\Delta A})^2 \rangle \langle (\widehat{\Delta B})^2 \rangle \geq \left| \langle (\widehat{\Delta A})(\widehat{\Delta B}) \rangle \right|^2. \quad (9)$$

Teniendo en cuenta que $[\widehat{\Delta A}, \widehat{\Delta B}] = [\hat{A}, \hat{B}]$, podemos reescribir

$$(\widehat{\Delta A})(\widehat{\Delta B}) = \frac{1}{2}[\hat{A}, \hat{B}] + \frac{1}{2}\{\widehat{\Delta A}, \widehat{\Delta B}\}.$$

El primer término es antihermitiano, mientras que el segundo es hermitiano: sus valores de expectación son, respectivamente, imaginario puro y real, de manera que la desigualdad anterior puede escribirse en términos de

$$\left| \langle (\widehat{\Delta A})(\widehat{\Delta B}) \rangle \right|^2 = \frac{1}{4} \left| \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle \right|^2 + \frac{1}{4} \left| \langle \{\widehat{\Delta A}, \widehat{\Delta B}\} \rangle \right|^2,$$

y como $\left| \langle \{\widehat{\Delta A}, \widehat{\Delta B}\} \rangle \right|^2 \geq 0$, sustituyendo ΔA y ΔB en (9) obtenemos

$$\boxed{(\Delta A)(\Delta B) \geq \frac{1}{2} \left| \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle \right|} \quad (10)$$

Esta relación resulta sumamente importante, en particular cuando la utilizamos con variables conjugadas como x y p_x , para las cuales habíamos visto que $[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar\hat{I}$, de modo que

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{1}{2} \left| \langle [\hat{x}, \hat{p}_x] \rangle \right| = \frac{\hbar}{2},$$

recuperando el principio de incertidumbre de Heisenberg.

Si $f(x)$ es una función analítica de la variable x , su expansión en serie se escribe

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n x^n;$$

del mismo modo definimos

$$f(\hat{A}) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \hat{A}^n.$$

Un ejemplo de esto es la definición de la exponencial que involucra un operador

$$e^{b\hat{A}} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{b^n}{n!} \hat{A}^n = \hat{I} + b\hat{A} + \frac{b^2}{2!} \hat{A}^2 + \dots$$

Los conmutadores intervienen también en estas definiciones de funciones de un operador. Por ejemplo, puede demostrarse (ejercicio)

$$[\hat{A}, \hat{B}] = 0 \Rightarrow [\hat{A}, f(\hat{B})] = 0.$$

También es simple ver que

$$[\hat{A}, f(\hat{A})] = 0, \quad [\hat{A}^n, f(\hat{A})] = 0, \quad [f(\hat{A}), g(\hat{A})] = 0.$$

Vale la pena señalar aquí que si \hat{A} es hermitiano, $f(\hat{A})$ será hermitiano solo cuando f sea una función real, pues $[f(\hat{A})]^\dagger = f^*(\hat{A})$.

También es importante notar que en general

$$e^{\hat{A}} e^{\hat{B}} \neq e^{\hat{A}+\hat{B}},$$

salvo que \hat{A} y \hat{B} conmuten; de lo contrario, cuando \hat{A} y \hat{B} conmutan con $[\hat{A}, \hat{B}]$ (ejercicio)

$$e^{\hat{A}} e^{\hat{B}} = e^{\hat{A}+\hat{B}} e^{[\hat{A}, \hat{B}]/2}. \quad (11)$$

3.5. Autovalores, transformaciones unitarias, representación matricial

Un vector $|\psi\rangle$ es autovector de \hat{A} cuando existe $\lambda \neq 0$ de modo que

$$\hat{A}|\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle ;$$

λ es el autovalor asociado al autovector $|\psi\rangle$, y en general es un número complejo. Obviamente, $|\psi\rangle$ será también autovector de \hat{A}^n , así como de cualquier función $f(\hat{A})$, cumpliéndose que $f(\hat{A})|\psi\rangle = f(\lambda)|\psi\rangle$.

Cuando \hat{A} es hermitiano, todos sus autovalores son reales^e, y para diferentes autovalores los correspondientes autovectores son ortogonales (ejercicios). Asimismo, los autovectores de un operador hermitiano definen una base ortonormal, que permite expandir todo el espacio de Hilbert sobre el que actúa. En esa base, el operador \hat{A} es diagonal, y los elementos de la diagonal son precisamente los autovalores.

Si dos operadores hermitianos \hat{A} y \hat{B} conmutan y \hat{A} es no degenerado, cada autovector de \hat{A} también es autovector de \hat{B} ; esto implica que existe una base de autovectores comunes a \hat{A} y \hat{B} .

Un cambio de base, como sabemos, se lleva adelante mediante un operador unitario \hat{U} , que por definición es aquel cuya inversa coincide con su adjunto:

$$\hat{U}^\dagger = \hat{U}^{-1} \Rightarrow \hat{U} \hat{U}^\dagger = \hat{U}^\dagger \hat{U} = \hat{I} .$$

✓ *Ejercicio:* Si \hat{U} y \hat{V} son unitarios, el producto $\hat{U} \hat{V}$ también lo es.

✓ *Ejercicios:* Demuestre que los autovalores de un operador unitario \hat{U} son números complejos de módulo 1. Si \hat{U} no es degenerado, muestre también que sus autovectores son ortogonales.

También es directo demostrar que las transformaciones unitarias conservan el producto escalar

$$\langle \hat{U}\psi | \hat{U}\phi \rangle = \langle \psi | \phi \rangle ,$$

y por lo tanto conservan también la norma, es decir $\|\hat{U}\psi\| = \|\psi\|$. Las transformaciones unitarias nos permiten describir cualquier vector como $|\psi'\rangle = \hat{U}|\psi\rangle$, o bien $\langle \psi'| = \langle \psi | \hat{U}^\dagger$. Si un operador lineal arbitrario \hat{A} asocia al vector $|\psi\rangle$ otro $|\phi\rangle$ según

$$\hat{A}|\psi\rangle = |\phi\rangle ,$$

para representarlo (\hat{A}') al aplicar la transformación unitaria \hat{U} y, notando análogamente $|\phi'\rangle = \hat{U}|\phi\rangle$, debe cumplirse

$$\hat{A}'|\psi'\rangle = |\phi'\rangle ;$$

es decir,

$$\hat{A}' \hat{U}|\psi\rangle = \hat{U}|\phi\rangle = \hat{U} \hat{A}|\psi\rangle \quad \forall |\psi\rangle \in \mathcal{H} ,$$

de modo que

$$\hat{A}' \hat{U} = \hat{U} \hat{A} \quad \Leftrightarrow \quad \hat{A}' = \hat{U} \hat{A} \hat{U}^\dagger .$$

En particular, si un operador \hat{A} es hermitiano, el correspondiente \hat{A}' también lo será (ejercicio); es decir, las variables dinámicas se transforman correspondientemente con nuestro cambio en el punto de referencia. Es fácil ver también que los autovalores de \hat{A}' serán los mismos que los de \hat{A} (otro ejercicio), es decir

$$\hat{A}|\psi_n\rangle = \lambda_n|\psi_n\rangle \Rightarrow \hat{A}'|\psi'_n\rangle = \lambda_n|\psi'_n\rangle \quad (|\psi'_n\rangle = \hat{U}|\psi_n\rangle) .$$

Mediante transformaciones unitarias se conserva también cualquier elemento de matriz (ejercicio):

$$\langle \psi' | \hat{A}' | \phi' \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \phi \rangle .$$

(Afortunadamente, utilizando $\hat{A}=\hat{I}$ recuperamos la conservación del producto escalar.) En virtud de que

$$(\hat{U} \hat{A} \hat{U}^\dagger)^n = \hat{U} \hat{A}^n \hat{U}^\dagger ,$$

cualquier función que involucre operadores se transformará análogamente

$$f(\hat{A}') = \hat{U} f(\hat{A}) \hat{U}^\dagger .$$

Todo esto implica que una transformación unitaria no cambia nuestra descripción de la física de un sistema, sino que ofrece una descripción equivalente, cambiando solo nuestro punto de vista.

^eAnálogamente, los autovalores de un operador antihermitiano son imaginarios (otro ejercicio).

Transformaciones infinitesimales

A partir de un parámetro real ε pequeño y un operador hermitiano \hat{G} podemos construir una transformación unitaria infinitesimal

$$\hat{U}_\varepsilon(\hat{G}) = \hat{I} + i\varepsilon\hat{G}.$$

Es fácil demostrar que esta transformación es efectivamente unitaria si el *generador de la transformación infinitesimal* \hat{G} es hermitiano, pues

$$\hat{U}_\varepsilon \hat{U}_\varepsilon^\dagger = \left(\hat{I} + i\varepsilon\hat{G}\right) \left(\hat{I} - i\varepsilon\hat{G}^\dagger\right) \simeq \hat{I} + i\varepsilon(\hat{G} - \hat{G}^\dagger) = \hat{I}.$$

Una transformación unitaria finita de magnitud α puede pensarse como una sucesión de N transformaciones infinitesimales de magnitud $\varepsilon = \alpha/N$:

$$\hat{U}_\alpha(\hat{G}) = \lim_{N \rightarrow \infty} \prod_{k=1}^N \left(\hat{I} + i \frac{\alpha}{N} \hat{G}\right) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(\hat{I} + i \frac{\alpha}{N} \hat{G}\right)^N = e^{i\alpha\hat{G}}.$$

O sea que \hat{G} es también el generador de la transformación unitaria finita con parámetro α . Como en toda transformación unitaria, podemos utilizar este \hat{U}_α para transformar cualquier operador \hat{A} con el procedimiento habitual $\hat{A}' = e^{i\alpha\hat{G}}\hat{A}e^{-i\alpha\hat{G}}$. Claramente, cuando \hat{A} y \hat{G} conmutan, $\hat{A}' = \hat{A}$.

Representación matricial

Como en cualquier espacio vectorial, expresamos los vectores de estado en términos de una base ortonormal $\{|\phi_n\rangle\}$ (en este caso, discreta), es decir, $|\psi\rangle = \sum_n a_n |\phi_n\rangle$. En la notación de Dirac, la condición de ortonormalización se escribe

$$\langle\phi_n|\phi_m\rangle = \delta_{n,m} \quad (\text{delta de Kronecker}),$$

de modo que

$$|\psi\rangle = \sum_{n=1}^{\infty} a_n |\phi_n\rangle \quad \Leftrightarrow \quad a_n = \langle\phi_n|\psi\rangle \quad \Rightarrow \quad |\psi\rangle = \sum_{n=1}^{\infty} \langle\phi_n|\psi\rangle |\phi_n\rangle = \left(\sum_{n=1}^{\infty} |\phi_n\rangle \langle\phi_n|\right) |\psi\rangle.$$

Obtenemos así la condición de cierre o completitud en esta base, que nos permite escribir el operador identidad como

$$\hat{I} = \sum_{n=1}^{\infty} |\phi_n\rangle \langle\phi_n|.$$

Esto coincide con la representación habitual de vectores columna en el espacio de Hilbert

$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \langle\phi_1|\psi\rangle \\ \langle\phi_2|\psi\rangle \\ \vdots \\ \langle\phi_n|\psi\rangle \\ \vdots \end{pmatrix},$$

mientras que los bra $\langle\psi|$ del espacio dual son vectores fila

$$\langle\psi| = (\langle\psi|\phi_1\rangle, \langle\psi|\phi_2\rangle, \dots, \langle\psi|\phi_n\rangle, \dots) = (a_1^*, a_2^*, \dots, a_n^*, \dots).$$

También recuperamos así la notación familiar para el producto escalar con $|\phi\rangle = \sum b_n |\phi_n\rangle$

$$\langle\psi|\phi\rangle = \sum_{n=1}^{\infty} a_n^* b_n,$$

y la condición de normalización para $|\psi\rangle$ se escribe

$$\langle\psi|\psi\rangle = \sum_{n=1}^{\infty} |a_n|^2 = 1.$$

Análogamente, los operadores se representan como

$$\hat{A} = \left(\sum_{n=1}^{\infty} |\phi_n\rangle \langle\phi_n|\right) \hat{A} \left(\sum_{m=1}^{\infty} |\phi_m\rangle \langle\phi_m|\right) = \sum_{n,m} \langle\phi_n|\hat{A}|\phi_m\rangle |\phi_n\rangle \langle\phi_m| = \sum_{n,m} A_{nm} |\phi_n\rangle \langle\phi_m|.$$

Los elementos A_{mn} conforman la matriz cuadrada A que representa al operador \hat{A}

$$A = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} & \cdots \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} & \cdots \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

El elemento n, m del adjunto de A es $(A^\dagger)_{nm} = A_{mn}^*$. Si \hat{A} es hermitiano, $A_{mn}^* = A_{nm}$, o bien $(A^T)^* = A$.

Los operadores unitarios se representan mediante matrices unitarias, que son aquellas que cumplen $U^{-1} = U^\dagger$. Como siempre, las matrices inversas se obtienen a partir de los cofactores (o cualquier otro método eficiente)

$$(A^{-1})_{nm} = \frac{\text{cofactor de } A_{mn}}{\det(A)},$$

donde el cofactor de A_{mn} es $(-1)^{n+m}$ por el determinante de A sin la fila m y la columna n .

También utilizaremos la definición de traza de \hat{A}

$$\text{Tr}(\hat{A}) = \sum_n A_{nn},$$

la cual es obviamente independiente de la base empleada, ya que la propiedad $\text{Tr}(\hat{A}\hat{B}\hat{C}) = \text{Tr}(\hat{B}\hat{C}\hat{A})$, nos permite utilizar cualquier transformación unitaria \hat{U} en lugar de B y \hat{U}^\dagger en lugar de \hat{C} .

Mediante esta representación matricial, el problema de autovalores nos lleva a la ecuación característica

$$\det(\hat{A} - \lambda \hat{I}) = 0.$$

El conjunto de autovalores $\{\lambda_n\}$ se denomina espectro de \hat{A} . Cuando el conjunto de autovectores $\{|\phi_n\rangle\}$ es completo y ortonormal, puede utilizarse como base para representar el operador A , que obviamente tendrá la forma diagonal

$$A = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & \lambda_2 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & \lambda_3 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

En este caso es fácil evaluar $\text{Tr}(\hat{A}) = \sum_n \lambda_n$ y $\det(\hat{A}) = \prod_n \lambda_n$.

Bases continuas

La representación en bases continuas es similar, aunque conviene destacar algunas diferencias. Los elementos $|\chi_k\rangle$ de la base —donde k es un índice continuo— satisfacen la condición de “ortonormalización”

$$\langle \chi_k | \chi_{k'} \rangle = \delta(k - k') \quad (\text{delta de Dirac}).$$

La condición de completitud o cierre en este caso se expresa

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dk |\chi_k\rangle \langle \chi_k| = \hat{I}.$$

En esta base podemos representar cualquier vector $|\psi\rangle$ como

$$|\psi\rangle = \left(\int_{-\infty}^{+\infty} dk |\chi_k\rangle \langle \chi_k| \right) |\psi\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dk b(k) |\chi_k\rangle,$$

donde $b(k) = \langle \chi_k | \psi \rangle$ es la proyección de $|\psi\rangle$ sobre $|\chi_k\rangle$.

Esta es la expansión que utilizábamos para pensar un paquete de ondas como superposición de ondas planas. Aunque los $|\chi_k\rangle$ no están normalizados a 1, suele pensarse en un volumen finito $V = L^3$ que contiene a estas ondas, en cuyo caso cada componente de impulso $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$ se renormaliza como

$$|\chi_{\mathbf{p}}^{(V)}\rangle \longleftrightarrow \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}\sqrt{V}} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar}.$$

Esto se corresponde con la imposición de condiciones periódicas, de modo que \mathbf{p} deja de ser una variable continua y puede tomar los valores

$$\mathbf{p} = \frac{2\pi\hbar}{L}(n_1, n_2, n_3) \quad (n_1, n_2, n_3 = 1, 2, 3, \dots) ;$$

así, la condición de ortonormalización pasa a ser

$$\langle \chi_{\mathbf{p}}^{(V)} | \chi_{\mathbf{p}'}^{(V)} \rangle = \delta_{\mathbf{p}, \mathbf{p}'} .$$

En la representación coordenada por ejemplo, la base $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ es el conjunto de autovectores del operador $\hat{\mathbf{r}}$

$$\hat{\mathbf{r}}|\mathbf{r}\rangle = \mathbf{r}|\mathbf{r}\rangle .$$

Esta base cumple también

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{r}' \rangle = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \delta(x - x') \delta(y - y') \delta(z - z') .$$

La descomposición de cualquier vector $|\psi\rangle$ en esta base es

$$|\psi\rangle = \int d^3r |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r} | \psi \rangle = \int d^3r \psi(\mathbf{r}) |\mathbf{r}\rangle$$

—donde se evidencia que $\psi(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \psi \rangle$ no es lo mismo que el vector $|\psi\rangle$ sino la componente de $|\psi\rangle$ según $|\mathbf{r}\rangle$ — y el producto escalar,

$$\langle \phi | \psi \rangle = \langle \phi | \left(\int d^3r |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r} | \right) | \psi \rangle = \int d^3r \phi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) .$$

Análogamente, en la representación momento, la base $\{|\mathbf{p}\rangle\}$ es el conjunto de autovectores del operador $\hat{\mathbf{p}}$

$$\hat{\mathbf{p}}|\mathbf{p}\rangle = \mathbf{p}|\mathbf{p}\rangle ,$$

que cumple también la condición

$$\langle \mathbf{p} | \mathbf{p}' \rangle = \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}') = \delta(p_x - p'_x) \delta(p_y - p'_y) \delta(p_z - p'_z) .$$

Cualquier vector $|\psi\rangle$ puede expresarse en esta base

$$|\psi\rangle = \int d^3p |\mathbf{p}\rangle \langle \mathbf{p} | \psi \rangle = \int d^3p \phi(\mathbf{p}) |\mathbf{p}\rangle \quad (\phi(\mathbf{p}) = \langle \mathbf{p} | \psi \rangle) ,$$

Para pasar de la representación $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ a $\{|\mathbf{p}\rangle\}$ necesitamos una transformación $\langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle$

$$\psi(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \psi \rangle = \langle \mathbf{r} | \left(\int d^3p |\mathbf{p}\rangle \langle \mathbf{p} | \right) | \psi \rangle = \int d^3p \langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle \phi(\mathbf{p}) .$$

Del mismo modo,

$$\phi(\mathbf{p}) = \langle \mathbf{p} | \psi \rangle = \langle \mathbf{p} | \left(\int d^3r |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r} | \right) | \psi \rangle = \int d^3r \langle \mathbf{p} | \mathbf{r} \rangle \psi(\mathbf{r}) .$$

Esta simetría en la transformación nos retrotrae al proceso de transformada de Fourier, cuya forma general es

$$f(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int d^3p e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} g(\mathbf{p}) .$$

Es decir, en nuestro caso identificamos

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} \quad \text{y} \quad \langle \mathbf{p} | \mathbf{r} \rangle = \langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle^* = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} .$$

Ya vimos además que en la representación coordenada asociamos al impulso el operador $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$ y la ecuación de Schrödinger tiene la forma convencional (6). Análogamente, en la representación momento, la coordenada se asocia al operador $\hat{\mathbf{r}} = i\hbar\nabla_{\mathbf{p}}$, y la ecuación de Schrödinger se transforma correspondientemente

$$i\hbar \frac{\partial \phi(\mathbf{p}, t)}{\partial t} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \phi(\mathbf{p}, t) + V(i\hbar\nabla_{\mathbf{p}}) \phi(\mathbf{p}, t) .$$

Cualquier conmutador puede evaluarse en ambas representaciones; en particular, las *relaciones canónicas de conmutación* (ejercicio: en ambas representaciones)

$$[\hat{r}_j, \hat{p}_k] = i\hbar \delta_{j,k} ; \quad [\hat{r}_j, \hat{r}_k] = 0 ; \quad [\hat{p}_j, \hat{p}_k] = 0 \quad (j, k = x, y, z) .$$

Análogamente, en ambas representaciones pueden demostrarse relaciones como

$$\begin{aligned} [\hat{x}^n, \hat{p}_x] &= i\hbar n \hat{x}^{n-1} , & [\hat{x}, \hat{p}_x^n] &= i\hbar n \hat{p}_x^{n-1} , \\ [f(\hat{x}), \hat{p}_x] &= i\hbar \frac{df(\hat{x})}{d\hat{x}} \Rightarrow [\hat{p}, f(\hat{r})] &= -i\hbar \nabla f(\hat{r}) , \end{aligned} \quad (12)$$

3.6. Evolución temporal. Teorema de Ehrenfest

Todo esto nos permite volver a la ecuación de Schrödinger, en la que es fácil verificar que el operador hamiltoniano

$$\hat{H} \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r})$$

es hermitiano, en particular porque tanto \mathbf{r} como \mathbf{p} son hermitianos (ejercicio). En la representación coordenada la ecuación de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle, \quad (13)$$

es una ecuación diferencial separable cuando \hat{H} no depende explícitamente de t , de manera que proponiendo soluciones $\Psi(\mathbf{r}, t) = R(\mathbf{r}) \tau(t)$ el problema por un lado es resolver la ecuación de autovalores

$$\hat{H} R_n(\mathbf{r}) = E_n R_n(\mathbf{r}) \quad \text{o bien} \quad \hat{H} |\phi_n\rangle = E_n |\phi_n\rangle,$$

que es también llamada ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. Los autovectores o “autoestados” $|\phi_n\rangle$ asociados con los autovalores E_n conforman una base del espacio de vectores de estado para el sistema descripto. Para cada E_n la ecuación para la evolución temporal se resuelve fácilmente

$$i\hbar \dot{\tau}(t) = E_n \tau(t) \quad \Rightarrow \quad \tau(t) = e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}}, \quad (14)$$

de modo que, siempre que \hat{H} sea independiente de t , el problema de encontrar el estado del sistema de interés se reduce a resolver la ecuación de autovalores $\hat{H} |\phi_n\rangle = E_n |\phi_n\rangle$. A menudo recurrimos al *propagador temporal*, es decir, el operador unitario

$$\hat{U}_t = e^{-\frac{it}{\hbar} \hat{H}}$$

para escribir la solución “formal” de (13) como si \hat{H} fuese un escalar

$$|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{it}{\hbar} \hat{H}} |\psi(0)\rangle = \hat{U}_t |\psi(0)\rangle. \quad (15)$$

Este truco es equivalente a resolver las ecuaciones en \mathbf{r} y t para cada autovalor y luego proponer la solución general como

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n |\phi_n\rangle e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}};$$

de modo que resulta obvio que se cumple la evolución temporal (15), ya que los $|\phi_n\rangle$ son autoestados de \hat{H} .

Este enfoque para resolver la descripción de un sistema cuántico se conoce como *representación de Schrödinger*: las ecuaciones “de movimiento” conducen a una transformación unitaria del estado $|\psi(t)\rangle$ a medida que transcurre t ; en este caso los observables son independientes de t , y lo que va evolucionando es el vector de estado. En la *representación de Heisenberg* en cambio, pensamos que $|\psi\rangle$ está quieto y que los operadores que representan a las variables dinámicas son los que van cambiando con t :

$$\hat{A}_H = e^{\frac{it}{\hbar} \hat{H}} \hat{A} e^{-\frac{it}{\hbar} \hat{H}} = \hat{U}_{(-t)} \hat{A} \hat{U}_{(-t)}^\dagger.$$

En lugar de ver que $|\psi(t)\rangle$ se transforma *hacia delante*, visualizamos a \hat{A} viajando *hacia atrás*, y por eso la transformación involucra a $\hat{U}_{(-t)} = \hat{U}_t^\dagger$. En esta representación, utilizando la ecuación de Schrödinger podemos escribir

$$\frac{d\hat{A}_H}{dt} = \frac{i}{\hbar} \left(\hat{H} e^{\frac{it}{\hbar} \hat{H}} \hat{A} e^{-\frac{it}{\hbar} \hat{H}} - e^{\frac{it}{\hbar} \hat{H}} \hat{A} e^{-\frac{it}{\hbar} \hat{H}} \hat{H} \right),$$

o bien

$$\frac{d\hat{A}_H}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{A}_H]. \quad (16)$$

Esta es la ecuación de movimiento de Heisenberg, y en esta representación reemplaza a la ecuación de Schrödinger. Si bien la representación de Schrödinger es más frecuente, recurriremos a la de Heisenberg cuando sea conveniente, ya que ambas son equivalentes.

La ecuación anterior (16) es similar a la que obtenemos cuando, en la representación de Schrödinger analizamos la evolución temporal del valor de expectación de un operador \hat{A} , recordando que $\dot{\psi} = -(i/\hbar) \hat{H} \psi$ en la representación coordenada

$$\frac{d\langle \hat{A} \rangle}{dt} = \int d\mathbf{x} \dot{\psi}^* \hat{A} \psi + \int d\mathbf{x} \psi^* \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \psi + \int d\mathbf{x} \psi^* \hat{A} \dot{\psi} = \frac{i}{\hbar} \int d\mathbf{x} \psi^* \hat{H} \hat{A} \psi - \frac{i}{\hbar} \int d\mathbf{x} \psi^* \hat{A} \hat{H} \psi + \left\langle \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \right\rangle,$$

de donde obtenemos el conocido *teorema de Ehrenfest*

$$\frac{d\langle\hat{A}\rangle}{dt} = \frac{i}{\hbar} \langle[\hat{H}, \hat{A}]\rangle + \left\langle \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \right\rangle. \quad (17)$$

Cuando \hat{A} no depende explícitamente de t y \hat{A} conmuta con \hat{H} , $\langle\hat{A}\rangle$ es una constante de movimiento. Este resultado nos recuerda una identidad similar de la mecánica clásica para una magnitud cualquiera f que puede depender explícitamente de los impulsos \mathbf{p} , las coordenadas \mathbf{q} y t

$$\frac{d}{dt}f(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t) = \{H, f\}_{\text{clás}} + \frac{\partial f}{\partial t},$$

donde $\{\cdot, \cdot\}_{\text{clás}}$ se refiere al corchete de Poisson. En caso de que f no dependa explícitamente de t y $\{H, f\}_{\text{clás}}=0$, f es una constante de movimiento. Claramente, el corchete de Poisson se asocia con $-i/\hbar$ veces el conmutador de las variables dinámicas asociadas.

Una ilustración interesante del teorema de Ehrenfest involucra a los operadores $\hat{\mathbf{r}}$ y $\hat{\mathbf{p}}$, para los cuales pueden calcularse los conmutadores con \hat{H} (ejercicio)

$$[\hat{H}, \hat{\mathbf{r}}] = -\frac{i\hbar}{m} \hat{\mathbf{p}}, \quad [\hat{H}, \hat{\mathbf{p}}] = i\hbar \nabla V(\mathbf{r}),$$

de manera que a partir de (17) obtenemos

$$\frac{d\langle\mathbf{r}\rangle}{dt} = \frac{\langle\mathbf{p}\rangle}{m} \quad \text{y} \quad \frac{d\langle\mathbf{p}\rangle}{dt} = -\langle\nabla V(\mathbf{r})\rangle = \langle\mathbf{F}(\mathbf{r})\rangle.$$

Reuniendo estas dos igualdades recuperamos la entrañable 2ª ley de Newton

$$m \frac{d^2\langle\mathbf{r}\rangle}{dt^2} = \langle\mathbf{F}(\mathbf{r})\rangle.$$

4. Problemas en una dimensión (basado en Schwabl, Cohen-Tannoudji, Merzbacher, etc.)

4.1. La partícula libre

Queremos ahora resolver algunos problemas simples en una dimensión. Sabemos que el desafío es encontrar soluciones a la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, que en la base coordenada puede escribirse

$$\psi''(x) = -\frac{2m}{\hbar^2} [E - V(x)] \psi(x). \quad (18)$$

Para el caso de la partícula libre, es decir $V(x)=0$, sabemos que las soluciones son ondas planas, y los autovalores del hamiltoniano

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

forman un continuo, ya que no hay ninguna restricción extra sobre ellos. La expresión general para la autofunción asociada con esta energía es

$$\psi_k(x) = A_+ e^{ikx} + A_- e^{-ikx},$$

donde las constantes arbitrarias A_{\pm} dependerán de las condiciones de contorno específicas. Recordemos que cada una de estas autofunciones puede evolucionar en el tiempo de acuerdo con (14)

$$\Psi_k(x, t) = \psi_k(x) e^{-\frac{iE}{\hbar}t} = A_+ e^{i(kx - \omega t)} + A_- e^{-i(kx + \omega t)} \quad (\omega = E/\hbar).$$

El estado de la partícula está representado entonces por una onda plana que se propaga hacia la derecha con amplitud A_+ más otra que se propaga hacia la izquierda con amplitud A_- . Vale la pena notar que cada una de estas ondas representa una probabilidad $|\Psi_{\pm}(x, t)|^2 = |A_{\pm}|^2 = \text{constante} \forall x, t$: en cualquier instante tenemos la misma probabilidad de que pase cada una de estas funciones de onda, no importa en qué coordenada x realicemos nuestra observación. Esto refleja el hecho de que al imaginar p (o k) perfectamente determinado, la coordenada x queda absolutamente indeterminada, como predecía el principio de incertidumbre de Heisenberg; análogamente, si tenemos la energía de la partícula perfectamente definida, tenemos absoluta incertidumbre

acerca del instante en que pasa por una posición determinada. Recordando además que las ondas planas no estaban adecuadamente normalizadas, vemos que las soluciones físicamente aceptables son los paquetes de onda

$$\Psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dk \phi(k) e^{i(kx - \omega t)},$$

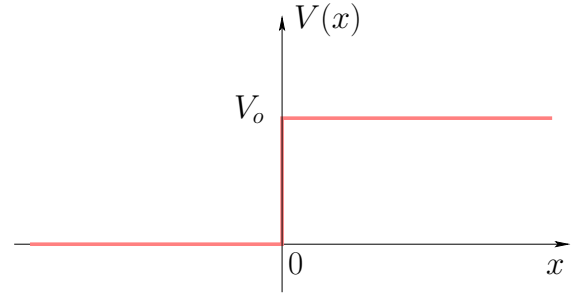
donde $\phi(k)$ es la transformada de Fourier de $\Psi(x, 0)$. Como vimos antes, estos paquetes de onda sí están adecuadamente normalizados; por otro lado, en este caso hay imprecisiones en k (o en p) y en x , tal como habíamos discutido previamente.

4.2. Potencial escalón

Consideramos ahora una partícula sometida al potencial

$$V(x) = V_o \Theta(x),$$

donde Θ es la función escalón de Heaviside. La situación física es muy diferente según la relación entre V_o y las posibles autoenergías E :



$E > V_o$. En clásica, una partícula incidente desde la izquierda atraviesa el escalón cambiando su velocidad para conservar la energía. En cuántica en cambio, veremos que existe probabilidad de transmisión y también de reflexión; este último es un efecto netamente cuántico que aparece en virtud de la naturaleza ondulatoria de las partículas. Ya sabemos que las soluciones son ondas planas

$$\psi_{\text{I}}(x) = A e^{ikx} + B e^{-ikx}, \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad \text{si } x < 0$$

$$\psi_{\text{II}}(x) = C e^{iqx} + D e^{-iqx}, \quad q = \frac{\sqrt{2m(E - V_o)}}{\hbar} \quad \text{si } x > 0.$$

En el caso particular de tener partículas incidentes desde la izquierda, $D = 0$, ya que no hay partículas que puedan originarse desde la derecha. La ecuación de Schrödinger (18) indica que ψ'' tiene una discontinuidad finita en $x = 0$, de modo que ψ' presenta un quiebre; aunque, como siempre, ψ debe ser continua, ya que la densidad de probabilidad $|\psi|^2$ también debe serlo. Sin pérdida de generalidad tomamos $A = 1$, y el empalme de ψ y ψ' se resume en las identidades

$$1 + B = C \quad \text{y} \quad ik(1 - B) = iqC,$$

de donde despejamos

$$B = \frac{k - q}{k + q} \quad \text{y} \quad C = \frac{2k}{k + q}.$$

Para comprender el significado de los coeficientes B y C , evaluamos primero las corrientes de densidad de probabilidad

$$j = -\frac{i\hbar}{2m} (\psi^* \psi' - \psi'^* \psi)$$

en ambas regiones, obteniendo (ejercicio)

$$j_{\text{I}}(x) = \frac{\hbar k}{m} (1 - |B|^2) \equiv j_{\text{inc}} - j_{\text{refl}}, \quad j_{\text{II}}(x) = \frac{\hbar q}{m} |C|^2 \equiv j_{\text{trans}}.$$

Podemos verificar fácilmente que se cumple $j_{\text{I}} = j_{\text{II}}$, es decir, se conserva la corriente de densidad de probabilidad. Los cocientes

$$R = \frac{j_{\text{refl}}}{j_{\text{inc}}} = |B|^2 \quad \text{y} \quad T = \frac{j_{\text{trans}}}{j_{\text{inc}}} = \frac{q}{k} |C|^2$$

representan respectivamente las probabilidades de que la partícula sea reflejada y transmitida. Aquí notamos que $R \neq 0$, al contrario de lo que ocurre en la física clásica en un análisis similar. En el caso en que $E \rightarrow \infty$, $B \rightarrow 0$ y $C \rightarrow 1$, es decir, se recupera el comportamiento predicho por la clásica.

Es interesante destacar que $B > 0$, lo que significa que la onda incidente y la reflejada están en fase. Si modificamos las expresiones para considerar el caso de $V_o < 0$, B se hace negativo, lo que representa un desfase de π en la onda reflejada, o bien, que evolucionará en oposición de fase con la onda incidente.

$E < V_o$. En este caso, en lugar de tener una onda plana como solución para $x > 0$, tendremos un decaimiento exponencial

$$\psi_{II}(x) = C e^{-\gamma x}, \quad \gamma = + \frac{\sqrt{2m(V_o - E)}}{\hbar}.$$

Esta solución es equivalente a tomar $q = i\gamma$ en la solución del caso anterior. Análogamente al caso $E > V_o$ obtenemos

$$B = \frac{k - i\gamma}{k + i\gamma} \quad \text{y} \quad C = \frac{2k}{k + i\gamma}.$$

El hecho de que $|B|=1$ implica ahora que $R=1$ y $T=0$, es decir hay completa reflexión, aunque como $\psi_{II}(x) \neq 0$ hay cierta penetración de partículas en esta región clásicamente prohibida. De cualquier manera es importante señalar que no hay flujo neto de probabilidad, ya que es fácil verificar que $j_{II}(x)=0$.

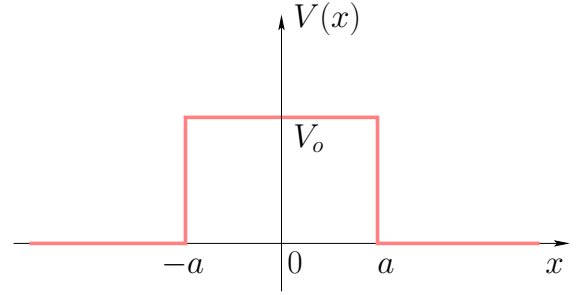
También es interesante notar que en el caso de $V_o \rightarrow \infty$, $\gamma \rightarrow \infty$, ψ_{II} se hace idénticamente nula y $B = -1$, lo que implica que la componente reflejada evoluciona en oposición de fase con la onda incidente. Además en este caso la condición de continuidad para la función de onda implica $\psi_I(0) = \psi_{II}(0) = 0$, como impondremos siempre que aparezca una pared *infinita* de potencial.

4.3. Barrera de potencial

El potencial que rige el movimiento de la partícula en este caso es

$$V(x) = V_o \Theta(a - |x|).$$

Aunque se trata solo de sumar simétricamente dos escalones como los de la sección anterior, veremos que esta situación en cuántica tiene una inesperada relevancia. Como antes, hay dos situaciones diferentes según la relación entre E y V_o ; nos concentramos solo en el caso $E < V_o$.



Aquí también esperamos que en el caso clásico una partícula incidente desde la izquierda retorne sin poder penetrar la barrera. Para analizar qué ocurre en la cuántica, escribimos las soluciones de manera similar a las del pozo de potencial de la sección anterior, tomando definiciones análogas para k y γ :

$$\psi(x) = \begin{cases} A e^{ikx} + B e^{-ikx} & x < -a \\ C e^{-\gamma x} + D e^{\gamma x} & |x| < a \\ F e^{ikx} + G e^{-ikx} & x > a \end{cases}$$

Nuevamente planteamos la continuidad para ψ y ψ' en $x = -a$:

$$\begin{aligned} A e^{-ika} + B e^{ika} &= C e^{\gamma a} + D e^{-\gamma a} \\ ik(A e^{-ika} - B e^{ika}) &= -\gamma(C e^{\gamma a} - D e^{-\gamma a}) \end{aligned}$$

que puede escribirse como

$$\begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = M(-a) \begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix},$$

donde

$$M(-a) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \left(1 + \frac{i\gamma}{k}\right) e^{\gamma a + ika} & \left(1 - \frac{i\gamma}{k}\right) e^{-\gamma a + ika} \\ \left(1 - \frac{i\gamma}{k}\right) e^{\gamma a - ika} & \left(1 + \frac{i\gamma}{k}\right) e^{-\gamma a - ika} \end{pmatrix}.$$

Del mismo modo, el empalme en $x = a$ puede escribirse

$$\begin{pmatrix} F \\ G \end{pmatrix} = M(a) \begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix},$$

que resulta en

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} &= M(-a) [M(a)]^{-1} \begin{pmatrix} F \\ G \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \left[\cosh(2\gamma a) + \frac{i\varepsilon}{2} \sinh(2\gamma a) \right] e^{2i\gamma a} & \frac{i\eta}{2} \sinh(2\gamma a) \\ -\frac{i\eta}{2} \sinh(2\gamma a) & \left[\cosh(2\gamma a) - \frac{i\varepsilon}{2} \sinh(2\gamma a) \right] e^{-2i\gamma a} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F \\ G \end{pmatrix}, \end{aligned}$$

donde $\varepsilon = \frac{\gamma}{k} - \frac{k}{\gamma}$ y $\eta = \frac{\gamma}{k} + \frac{k}{\gamma}$.

Nuevamente analizamos el caso de partículas incidentes desde la izquierda haciendo $G=0$, de manera que

$$A = F \left[\cosh(2\gamma a) + \frac{i\varepsilon}{2} \sinh(2\gamma a) \right] e^{2i\gamma a} \quad \text{y} \quad B = F \left(-\frac{i\eta}{2} \right) \sinh(2\gamma a) .$$

De aquí se define la amplitud de transmisión

$$S(E) \equiv \frac{F}{A} = \frac{e^{-2i\gamma a}}{\cosh(2\gamma a) + \frac{i\varepsilon}{2} \sinh(2\gamma a)} ,$$

de donde se obtiene el *coeficiente de transmisión*

$$|S(E)|^2 = \frac{1}{1 + \left(1 + \frac{\varepsilon^2}{4}\right) \sinh^2(2\gamma a)} .$$

Este coeficiente representa la probabilidad de “tunelamiento”, y como vemos en general es distinto de cero, de manera que aun con energías inferiores a V_o la partícula puede atravesar la barrera de potencial, dependiendo de cuánto vale su energía en relación a la barrera, y de cuán ancho sea este obstáculo.

El efecto túnel no tiene correlación con analogías en la clásica, y se pone de manifiesto en barreras de 1 a 3 nm, e incluso menos. Entre los numerosos ejemplos donde se evidencia este efecto podemos citar los decaimientos radiactivos con emisión de partículas α ; los dispositivos electrónicos llamados diodos de tunelamiento; las mutaciones espontáneas del ADN, originadas en un tunelamiento de protones en un doble pozo de potencial; la emisión fría de electrones a partir de la aplicación de un campo eléctrico intenso, que se aprovecha en la construcción de cañones eficientes para microscopios electrónicos de barrido o transmisión; y este fenómeno también dio lugar al microscopio de barrido por efecto túnel (STM, *scanning tunnelling microscope*), en el que una punta recorre la superficie conductora de un material variando su altura para mantener constante la corriente de electrones que participan del tunelamiento, proveyendo imágenes en las que se individualizan los átomos de ese material.

4.4. Pozo de potencial (y algunas simetrías)

También el potencial

$$V(x) = V_o \Theta(|x| - a)$$

es como una superposición de dos escalones, por lo cual ya conocemos bastante acerca de las soluciones. Antes de avanzar conviene observar que siempre podemos aprovechar las simetrías del problema. Por ejemplo, en este caso el potencial es par, es decir, el hamiltoniano \hat{H} es par, con lo cual concluiremos que las soluciones deben tener paridad definida. Para demostrarlo, notemos que un operador \hat{A} es par cuando conmuta con el operador paridad $\hat{\mathcal{P}}$

$$[\hat{\mathcal{P}}, \hat{A}] = 0 \quad \text{o bien} \quad \hat{\mathcal{P}} \hat{A} \hat{\mathcal{P}} = \hat{A} .$$

Para demostrar esto primero hay que notar que $\hat{\mathcal{P}}$ es hermitiano y también unitario (ejercicio). Análogamente, \hat{B} es impar cuando el anticonmutador con $\hat{\mathcal{P}}$ se anula

$$\{\hat{\mathcal{P}}, \hat{B}\} = 0 \quad \text{o bien} \quad \hat{\mathcal{P}} \hat{B} \hat{\mathcal{P}} = -\hat{B} .$$

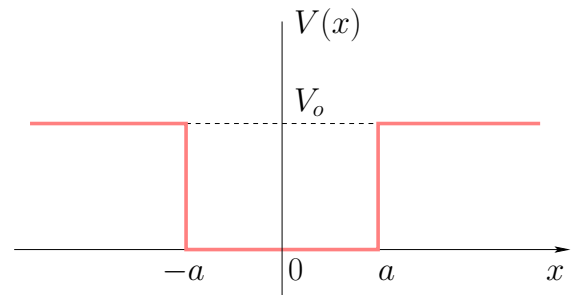
Es directo verificar que los operadores $\hat{\mathbf{p}}$ y $\hat{\mathbf{r}}$ son impares, pero $\hat{\mathbf{p}}^2$ es par.

Si \hat{A} es par, hermitiano y no degenerado comparte autovectores con $\hat{\mathcal{P}}$, es decir sus autofunciones tienen paridad definida. En el caso del pozo de potencial, $V(x)$ es par

$$\mathcal{P}V(x) = V(-x) = V(x) ,$$

y por lo tanto \hat{H} es par ($[\hat{\mathcal{P}}, \hat{H}] = 0$). Cuando buscamos soluciones a la ecuación de Schrödinger estacionaria

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x) ,$$



vemos que al aplicar \hat{P} en ambos miembros la paridad de \hat{H} nos permite escribir

$$\hat{H}\psi(-x) = E\psi(-x),$$

es decir, si $\psi(x)$ es una solución asociada al autovalor E , entonces $\psi(-x)$ también lo es. Por consiguiente, cuando \hat{H} es par siempre podemos elegir soluciones con paridad definida:

$$\psi_{\text{par}}(x) = \psi(x) + \psi(-x), \quad \psi_{\text{impar}}(x) = \psi(x) - \psi(-x) \quad (\text{normalizando adecuadamente}).$$

En el caso en que no haya degeneración, $\psi(x)$ y $\psi(-x)$ no son dos soluciones distintas, y seguramente ya tienen paridad definida, por lo que la construcción anterior anulará $\psi_{\text{par}}(x)$ o $\psi_{\text{impar}}(x)$.

Otra propiedad importante acerca de las soluciones se desprende del hecho de que \hat{H} es hermitiano, pues al conjugar la ecuación de Schrödinger estacionaria obtenemos

$$\hat{H}\psi^*(x) = E\psi^*(x),$$

de donde concluimos que si $\psi(x)$ es solución, entonces $\psi^*(x)$ también es solución para la misma autoenergía E (real). Entonces siempre podemos elegir soluciones reales:

$$\psi(x) + \psi^*(x), \quad \text{y} \quad [\psi(x) - \psi^*(x)]/i$$

(en cualquier sistema físico).

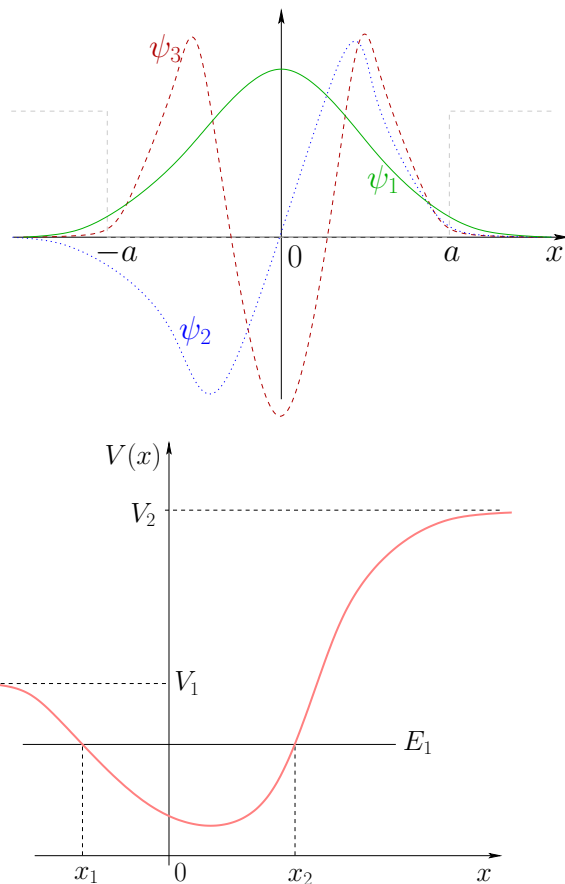
Volviendo al caso del pozo de potencial, podemos analizar por separado las soluciones pares e impares. Aprovechando además lo que sabíamos de otros potenciales constantes a tramos, y teniendo presente que tanto ψ como ψ' deben ser continuas, la energía más baja (menor k) provocará menos oscilaciones, por lo cual no tiene nodos: el estado fundamental ψ_1 es entonces par. A medida que crezca el autovalor de energía (es decir, k) el número de oscilaciones será mayor, y por lo tanto el número de nodos, como se muestra cualitativamente en la figura.

Vemos que un análisis cualitativo permite predecir muchas cosas acerca de los autoestados para nuestro sistema. En general, para un potencial cualquiera como el de la figura, los estados con E menor que el mínimo valor de V no son posibles, ya que a partir de la ecuación de Schrödinger (18) vemos que si ψ y ψ'' poseen el mismo signo la solución no puede estar adecuadamente normalizada.

Por encima de ese valor mínimo, las soluciones para la ecuación de Schrödinger independiente de t con autoenergías E_1 menores que ambas asíntotas de $V(x)$ (para $x \rightarrow \pm\infty$) corresponden a *estados ligados* (asociados con los puntos de retorno clásico), es decir soluciones confinadas a una región finita del espacio; a partir de la teoría para ecuaciones en derivadas parciales, sabemos que estas soluciones corresponden a un conjunto *discreto* de energías: el espectro correspondiente a estados ligados es discreto y no degenerado. Por otro lado, el estado *fundamental* o de mínima energía no tendrá nodos (ceros de ψ); y como en el ejemplo del pozo de potencial, a medida que crece la energía aparecerá un número mayor de nodos.

Los estados no ligados en cambio presentan un espectro continuo. Esta será la situación cuando $E > V_1$: en este caso el movimiento se dará en un “semi-infinito”, hacia valores negativos de x , si $E < V_2$ y no acotado en ambas direcciones cuando $E > V_2$. Además habrá posibles reforzamientos en las reflexiones o transmisiones impuestas por cada variación en $V(x)$; en el caso de la onda transmitida estos reforzamientos dan origen a las llamadas *resonancias*, y el caso del pozo de potencial es un excelente ejemplo de esto. Para analizarlo, volvamos entonces al análisis del caso $E > V_o$, al que habitualmente se alude como “dispersión”, ya que parte de la onda incidente es reflejada por esta estructura de potencial y otra parte la atraviesa. Para estos estados no ligados podemos aprovechar la solución que ya teníamos para la barrera de potencial cambiando el cero de las energías e invirtiendo el potencial. Nuevamente, para el caso de una onda incidente desde la izquierda (tomando nuestro coeficiente $G = 0$), para el coeficiente de transmisión obtenemos

$$|S(E)|^2 = \frac{1}{1 + \frac{1}{4} \left(\frac{q}{k} - \frac{k}{q} \right)^2 \sin^2(2qa)},$$



donde $k = \sqrt{2m(E - V_o)}/\hbar$ (fuera del pozo) y $q = \sqrt{2mE}/\hbar$ (adentro). Reemplazando podemos reescribir

$$|S(E)|^2 = \frac{1}{1 + \frac{\sin^2(2qa)}{4 \left(\frac{E}{V_o} - 1\right) \frac{E}{V_o}}}.$$

Como esperábamos, $0 \leq |S(E)|^2 \leq 1$, pero además vemos que cuando $2qa = n\pi$, resulta $|S(E)|^2 = 1$, es decir, hay 100 % de transmisión. Este fenómeno es el que se conoce como *resonancia*, y según cuáles sean las características del pozo (V_o y a), la forma de la curva de la figura puede variar.

Un caso límite de un pozo de potencial es

$$V(x) = -W \delta(x),$$

y consiste en una aproximación utilizada frecuentemente cuando la región afectada por el potencial es sumamente reducida. El análisis previo sigue valiendo, aunque en este caso el salto que tendrá ψ'' ya no será finito, lo que implica que ψ' presentará una discontinuidad. Claramente las soluciones para este problema siguen siendo ondas planas, o exponenciales decrecientes si hay estados ligados, y para ajustar el empalme en $x=0$ reescribimos la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

$$\psi''(x) + \frac{2mW}{\hbar^2} \delta(x) \psi(x) + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi(x) = 0.$$

Integrando en un intervalo $[-\varepsilon, \varepsilon]$ pequeño alrededor de $x=0$

$$\int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} dx \psi''(x) + \int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} dx \frac{2mW}{\hbar^2} \delta(x) \psi(x) + \int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} dx \frac{2mE}{\hbar^2} \psi(x) = 0$$

podemos encontrar una condición sobre el salto para ψ' , que aparecerá en el primer miembro, mientras que en el límite de $\varepsilon \rightarrow 0$ el último término se anula en virtud de la continuidad de ψ

$$[\psi'_+(0) - \psi'_-(0)] + \frac{2mW}{\hbar^2} \psi(0) = 0.$$

4.5. Potencial periódico: modelo de Kronig-Penney

Los sólidos se conforman usualmente en redes periódicas o *cristales*: los núcleos atómicos se ordenan respetando cierta estructura periódica. El potencial periódico generado por los iones resultantes impone condiciones de simetría sobre las soluciones para las autofunciones de un electrón sujeto a este potencial regular dentro de la red. El caso de una red unidimensional puede resolverse realizando hipótesis simplificadoras, a pesar de las cuales pueden explicarse diversas propiedades de los sólidos, como la conductividad eléctrica.

Si el período de la estructura unidimensional es ℓ , el hamiltoniano \hat{H} será invariante ante traslaciones en ℓ , pues

$$V(x + \ell) = V(x). \quad (19)$$

Naturalmente surge la pregunta acerca de qué implica esta propiedad sobre las autofunciones para el hamiltoniano. Veamos primero cómo se generan las traslaciones espaciales o desplazamientos. Para ello recordemos que las “traslaciones” temporales se generan a través de \hat{H} ; a la misma conclusión podemos llegar recordando que un operador unitario infinitesimal siempre se escribe como $\hat{U}_\varepsilon(\hat{G}) = \hat{I} + i\varepsilon \hat{G}$. Para la evolución temporal la ecuación de Schrödinger (13)

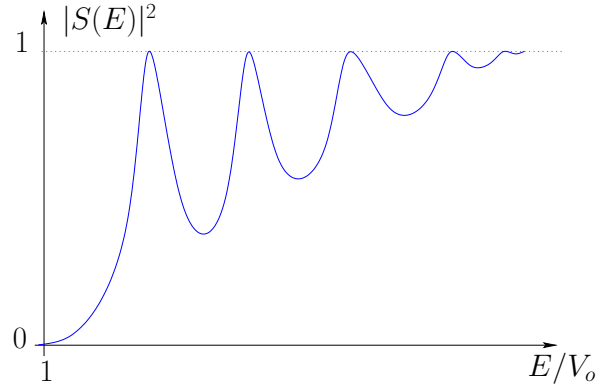
$$i\hbar \frac{\partial |\psi(t)\rangle}{\partial t} = \hat{H} |\psi(t)\rangle$$

nos permite escribir $|\psi(t + \delta t)\rangle$ para un incremento pequeño δt

$$|\psi(t + \delta t)\rangle = \hat{U}_{\delta t} |\psi(t)\rangle = |\psi(t)\rangle + \delta t \frac{\partial |\psi(t)\rangle}{\partial t} = |\psi(t)\rangle - \frac{i}{\hbar} \delta t \hat{H} |\psi(t)\rangle = \left(\hat{I} - i \delta t \frac{\hat{H}}{\hbar} \right) |\psi(t)\rangle,$$

de modo que el generador de traslaciones temporales es $-\hat{H}/\hbar$. Una traslación finita en t está dada entonces por

$$\hat{U}_t = e^{-\frac{it}{\hbar} \hat{H}},$$



tal como habíamos obtenido anteriormente. Del mismo modo, un desplazamiento infinitesimal en el espacio está representado por (en la base coordenada)

$$\psi(x + \delta x) = \hat{U}_{\delta x} \psi(x) = \psi(x) + \delta x \frac{\partial \psi(x)}{\partial x} = \left(\hat{I} + i \delta x \frac{\hat{p}_x}{\hbar} \right) \psi(x) \quad \left(\text{pues } \hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right).$$

El generador de desplazamientos es entonces \hat{p}_x/\hbar , y una traslación finita en ℓ se asocia con

$$\hat{U}_\ell = e^{\frac{i\ell}{\hbar} \hat{p}_x}.$$

Como cualquier operador unitario, sus autovalores λ_ℓ tienen módulo 1; denotamos entonces estos autovalores como $\lambda_\ell = \exp(i\beta\ell)$.

En el caso de un potencial periódico (19), es directo verificar que $[\hat{U}_\ell, \hat{H}] = 0$, por lo que pueden elegirse autofunciones $\psi(x)$ comunes a ambos operadores. Definiendo

$$u(x) = e^{-i\beta x} \psi(x),$$

vemos que

$$u(x + \ell) = e^{-i\beta(x+\ell)} \psi(x + \ell) = \hat{U}_\ell u(x) = e^{-i\beta(x+\ell)} \hat{U}_\ell \psi(x) = e^{-i\beta(x+\ell)} e^{i\beta\ell} \psi(x),$$

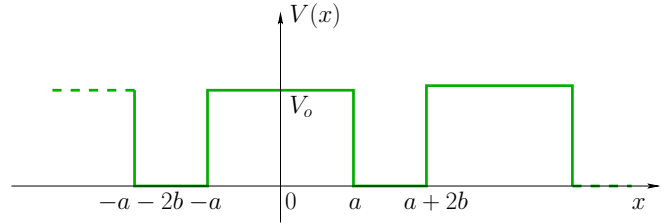
donde utilizamos el hecho de que escogimos $\psi(x)$ para que también sea autofunción de \hat{U}_ℓ . Reemplazando $\psi(x)$ en términos de $u(x)$ vemos que

$$u(x + \ell) = u(x),$$

es decir, $u(x)$ es periódica. Este resultado es conocido como *teorema de Bloch*: las autofunciones de \hat{H} asociadas con un potencial periódico de período ℓ siempre pueden escribirse como

$$\psi(x) = e^{i\beta x} u(x), \quad \text{con} \quad u(x + \ell) = u(x).$$

El modelo de Kronig-Penney para un cristal unidimensional consiste en una sucesión de barreras o pozos como las de las secciones precedentes. Este potencial tiene entonces un período $\ell = 2(a+b)$, y si bien es posible utilizar el formalismo matricial introducido anteriormente, elegimos aquí escribir respectivamente las soluciones en los valles y en los picos (o lomas) como



$$\begin{cases} \psi_v(x) = A_n e^{ikx} + B_n e^{-ikx} & -a - 2b + n\ell < x < -a + n\ell \\ \psi_p(x) = C_n e^{iqx} + D_n e^{-iqx} & -a + n\ell < x < a + n\ell \end{cases}.$$

Para encontrar las componentes periódicas $u_v(x)$ y $u_p(x)$ en cada tramo reescribimos

$$\begin{cases} \psi_v(x) = e^{i\beta x} [A_o e^{i(k-\beta)x} + B_o e^{-i(k+\beta)x}] \\ \psi_p(x) = e^{i\beta x} [C_o e^{i(q-\beta)x} + D_o e^{-i(q+\beta)x}] \end{cases},$$

de modo que $u(x)$ debería expresarse como

$$u(x) = \begin{cases} u_v(x) = A_o e^{i(k-\beta)x} + B_o e^{-i(k+\beta)x} \\ u_p(x) = C_o e^{i(q-\beta)x} + D_o e^{-i(q+\beta)x} \end{cases}.$$

Imponiendo las condiciones de continuidad en $\psi(-a)$ y en $\psi'(-a)$, y periodicidad para $u(-a+2b) = u(a)$ y $u'(-a+2b) = u'(a)$ se obtienen 4 ecuaciones con 4 incógnitas (A_o , B_o , C_o y D_o); la solución no trivial se garantiza si

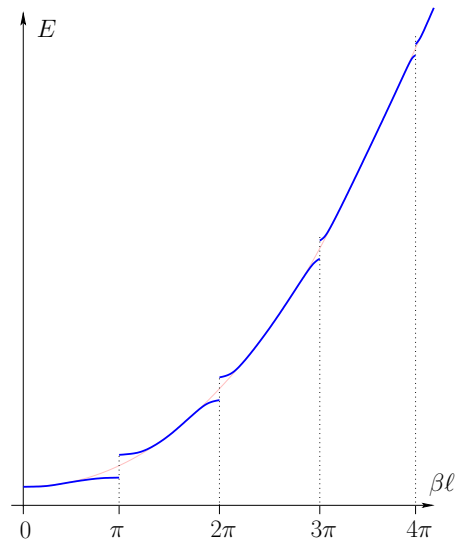
$$\det \begin{pmatrix} e^{-ika} & e^{ika} & -e^{-iqa} & e^{iqa} \\ ke^{-ika} & -ke^{ika} & -qe^{-iqa} & qe^{iqa} \\ e^{-i(k-\beta)(\ell-a)} & e^{i(k+\beta)(\ell-a)} & -e^{i(q-\beta)a} & -e^{-i(q+\beta)a} \\ (k-\beta)e^{-i(k-\beta)(\ell-a)} & -(k+\beta)e^{i(k+\beta)(\ell-a)} & -(q-\beta)e^{i(q-\beta)a} & (q+\beta)e^{-i(q+\beta)a} \end{pmatrix} = 0,$$

que conduce a la condición

$$\cos(\beta\ell) = \cos(2qa) \cos(2kb) - \frac{k^2 + q^2}{2kq} \sin(2qa) \sin(2kb).$$

Claramente el miembro de la derecha no siempre tendrá valor absoluto menor que 1, por lo que habrá valores de E (q y k) que no están permitidos. Así es como los estados permitidos para E se agrupan en bandas, separadas por brechas de energías no permitidas. Las más importantes son la última, llamada *banda de conducción*, y la penúltima, la *banda de valencia*. Los electrones que ocupan la banda de conducción se mueven casi libremente, de manera que cuando un material tiene la banda de valencia totalmente ocupada y la banda de conducción a medio llenar, al aplicar una diferencia de potencial es posible conducir carga con cierta libertad: en ese caso, el material es *conductor* eléctrico. Por el contrario, cuando la banda de valencia está completamente ocupada y la banda de conducción se encuentra vacía, las restricciones a la movilidad de los electrones de valencia hace que el material sea *aislante*. En aquellos casos en que la banda de valencia está totalmente llena y la brecha entre esta banda y la de conducción es pequeña, la agitación térmica puede hacer que algunos electrones pasen de la banda de valencia a la de conducción, de manera que el material se comporta parcialmente como conductor: son los llamados *semiconductores*.

La adecuada descripción de la estructura de bandas en un sólido cristalino ha permitido numerosos avances, quizás los más notables en la electrónica de estado sólido, que incluye diodos, transistores, memorias de estado sólido, LEDs y láseres basados en semiconductores, incluyendo el desarrollo del LED azul, recientemente merecedor del premio Nobel de física (2014).



5. El oscilador armónico unidimensional (basado en Schwabl, Cohen, Zettili, etc.)

En mecánica clásica el hamiltoniano correspondiente a una partícula de masa m sometida a un potencial armónico tiene la conocida forma

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}x^2.$$

En cuántica, el principio de correspondencia nos indica que debemos reemplazar las variables p y x por los operadores asociados. En la base coordenada la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo se escribe

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

Definiendo $x_o = \sqrt{\hbar/(m\omega)}$, esta ecuación puede reescribirse como

$$\psi''(x) = \left(-\frac{2mE}{\hbar^2} + \frac{x^2}{x_o^4} \right) \psi(x).$$

El término cuadrático entre paréntesis sugiere la factorización $\psi = f(x) \exp[-x^2/(2x_o^2)]$, resultando para f la ecuación de Hermite. Dejando como ejercicio esta forma de resolver el problema —a menudo llamada “método analítico”—, aquí desarrollamos el “método algebraico”, que parte de la definición de los operadores

$$\hat{a} = \frac{m\omega\hat{x} + i\hat{p}}{\sqrt{2m\hbar\omega}} \quad \text{y} \quad \hat{a}^\dagger = \frac{m\omega\hat{x} - i\hat{p}}{\sqrt{2m\hbar\omega}}.$$

A partir de estos podemos reescribir

$$\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\hat{a} + \hat{a}^\dagger), \quad \hat{p} = -i\sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}} (\hat{a} - \hat{a}^\dagger).$$

Recurriendo a las relaciones de conmutación de \hat{x} con \hat{p} es directo mostrar que

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \hat{I},$$

de manera que podemos reescribir

$$\hat{H} = \hbar\omega \left(\hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2} \hat{I} \right) .$$

Esto implica que el problema se reduce a encontrar los autovalores del *operador número*

$$\hat{n} = \hat{a}^\dagger \hat{a} .$$

Obviamente $[\hat{n}, \hat{H}] = 0$, de modo que podemos trabajar con una base (ortonormal) de autovectores común a ambos operadores. Denotamos esa base como $\{|n\rangle\}$, cuyos elementos cumplen

$$\hat{n}|n\rangle = \nu_n |n\rangle , \quad \hat{H}|n\rangle = E_n |n\rangle , \quad E_n = \hbar\omega \left(\nu_n + \frac{1}{2} \right) .$$

Es directo mostrar, en primer lugar, que $\nu_n \geq 0$, ya que

$$0 \leq \|(\hat{a}|n\rangle)\|^2 = (\langle n|\hat{a}^\dagger)(\hat{a}|n\rangle) = \langle n|\hat{n}|n\rangle = \nu_n \langle n|n\rangle = \nu_n \| |n\rangle \|^2 = \nu_n \times 1 . \quad (20)$$

Por otro lado, como $[\hat{H}, \hat{a}] = -\hbar\omega \hat{a}$ y $[\hat{H}, \hat{a}^\dagger] = \hbar\omega \hat{a}^\dagger$, es directo verificar que

$$\hat{H}(\hat{a}|n\rangle) = (\hat{a}\hat{H} - \hbar\omega \hat{a})|n\rangle = (E_n - \hbar\omega)(\hat{a}|n\rangle)$$

y

$$\hat{H}(\hat{a}^\dagger|n\rangle) = (\hat{a}^\dagger\hat{H} + \hbar\omega \hat{a}^\dagger)|n\rangle = (E_n + \hbar\omega)(\hat{a}^\dagger|n\rangle) ,$$

lo que muestra que $\hat{a}|n\rangle$ y $\hat{a}^\dagger|n\rangle$ son también autoestados de \hat{H} , con autovalores respectivos $E_n - \hbar\omega$ y $E_n + \hbar\omega$. Evidentemente, \hat{a} y \hat{a}^\dagger también generan nuevos autoestados para el operador número cuando actúan sobre $|n\rangle$, ya que análogamente,

$$[\hat{n}, \hat{a}] = -\hat{a} \Rightarrow \hat{n}\hat{a} = \hat{a}(\hat{n} - \hat{I}) , \quad [\hat{n}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a}^\dagger \Rightarrow \hat{n}\hat{a}^\dagger = \hat{a}^\dagger(\hat{n} + \hat{I}) ,$$

de donde

$$\hat{n}(\hat{a}|n\rangle) = \hat{a}(\hat{n} - \hat{I})|n\rangle = (\nu_n - 1)(\hat{a}|n\rangle)$$

y

$$\hat{n}(\hat{a}^\dagger|n\rangle) = \hat{a}^\dagger(\hat{n} + \hat{I})|n\rangle = (\nu_n + 1)(\hat{a}^\dagger|n\rangle) .$$

El efecto de estos operadores sobre los autoestados hace que se los llame *operadores escalera*; el operador \hat{a} se denomina “bajador” (*lowering*) y el \hat{a}^\dagger , “subidor” (*raising*). Las expresiones anteriores sugieren la posibilidad de que $\nu_n = n$, de manera que aumentar o decrecer ν_n en una unidad implique la absorción o cesión de un cuanto de energía $\hbar\omega$. Pero, ¿podría ν_n asumir valores no enteros? Supongamos el caso en que $\nu_n \notin \mathbb{Z}$, de modo que $n-1 < \nu_n < n$: si aplicamos n veces el operador bajador, debemos obtener un nuevo autoestado de \hat{n} , pero en este caso su autovalor frente al operador número sería $\nu_n - n < 0$, arribando a un absurdo de acuerdo con (20). Concluimos entonces que se cumple $\nu_n = n$ siempre.

Si bien los autoestados que se obtienen al aplicar \hat{a} no están normalizados, podemos escribir

$$\hat{a}|n\rangle = c_n |n-1\rangle ,$$

y para hallar la constante de normalización c_n notamos que —en virtud de la normalización de los $\{|n\rangle\}$ —

$$|c_n|^2 = (\langle n|\hat{a}^\dagger)(\hat{a}|n\rangle) = \langle n|(\hat{a}^\dagger \hat{a}|n\rangle) = \langle n|(\hat{n}|n\rangle) = n ,$$

de donde concluimos que

$$\hat{a}|n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle .$$

La aplicación sucesiva de \hat{a} va bajando de $|n\rangle$ a $|n-1\rangle$, luego a $|n-2\rangle$, etc., pero como n no puede ser negativo, este procedimiento debe cortarse, lo que justamente ocurre dado que n es un entero (no negativo): el mínimo valor posible para n es 0, y por ende $c_n = \sqrt{n}$, con $n=0, 1, 2, 3, \dots$

Del mismo modo puede mostrarse que

$$\hat{a}^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle .$$

Reemplazando en el hamiltoniano, vemos que los autovalores para la energía del oscilador armónico cuántico son

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (n = 0, 1, 2, 3, \dots)$$

La energías permitidas para el oscilador son entonces discretas, lo que marca una notable diferencia con el caso clásico.

A partir del *estado fundamental* o de mínima energía para $n=0$, que denotamos $|0\rangle$ y no debe confundirse con el vector nulo, podemos encontrar las soluciones para cualquier n . Para ello escribimos $|0\rangle$ en la base coordenada y (a partir de la definición de \hat{a}) notamos que

$$\hat{a} \psi_o(x) = 0 \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{d}{dx} + \frac{x}{x_o^2} \right) \psi_o = 0 ;$$

esta ecuación separable se resuelve directamente, y normalizando adecuadamente el resultado obtenemos

$$\psi_o(x) = \frac{1}{\sqrt{\sqrt{\pi} x_o}} e^{-\frac{x^2}{2x_o^2}} .$$

A partir de este estado podemos obtener cualquier otro aplicando sucesivamente \hat{a}^\dagger

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} \hat{a}^\dagger |n-1\rangle = \dots = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}^\dagger)^n |0\rangle . \quad (21)$$

En la base coordenada,

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{n! \sqrt{\pi} x_o}} (\hat{a}^\dagger)^n e^{-\frac{x^2}{2x_o^2}} ,$$

o bien, como $\hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{x}{x_o} - x_o \frac{d}{dx} \right)$,

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{2^n n! \sqrt{\pi} x_o}} e^{-\frac{x^2}{2x_o^2}} H_n \left(\frac{x}{x_o} \right) ,$$

donde los H_n son polinomios que se van construyendo al aplicar \hat{a}^\dagger . Para explicitar su aspecto, notemos que los miembros de la derecha de las dos expresiones anteriores dependen de x/x_o , al igual que \hat{a}^\dagger ; esto permite sintetizar la definición de H_n (sustituyendo x/x_o por x) como

$$H_n(x) = e^{\frac{x^2}{2}} \left(x - \frac{d}{dx} \right)^n e^{-\frac{x^2}{2}} .$$

Notando la identidad entre operadores

$$e^{-\frac{x^2}{2}} \left(x - \frac{d}{dx} \right) e^{\frac{x^2}{2}} [\cdot] = -\frac{d}{dx} \cdot ,$$

arribamos a la representación habitual de los *polinomios de Hermite*

$$H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \frac{d^n}{dx^n} e^{-x^2} \quad (\text{fórmula de Rodrigues}) .$$

Estos polinomios tienen paridad definida, como debíamos esperar a partir de la paridad del potencial. Explicitamos aquí los primeros 6:

$$\begin{aligned} H_0(x) &= 1 , & H_1(x) &= 2x , & H_2(x) &= 4x^2 - 2 , \\ H_3(x) &= 8x^3 - 12x , & H_4(x) &= 16x^4 - 48x^2 + 12 , & H_5(x) &= 32x^5 - 160x + 120 . \end{aligned}$$

La relación de ortogonalidad para los polinomios de Hermite es

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-x^2} H_n(x) H_m(x) = \sqrt{\pi} 2^n n! \delta_{n,m} .$$

La función generatriz para estos polinomios es

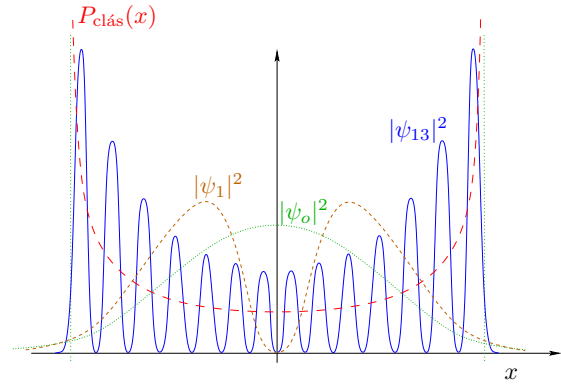
$$e^{-t^2+2tx} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^n}{n!} H_n(x)$$

y la ecuación diferencial que satisfacen es

$$\left(\frac{d^2}{dx^2} - 2x \frac{d}{dx} + 2n \right) H_n(x) = 0 .$$

Vale la pena notar que los polinomios de Hermite tienen n raíces reales simples, lo que implica n nodos para ψ_n , tal como esperábamos.

Las soluciones para el oscilador armónico cuántico son notablemente diferentes de las clásicas. El oscilador clásico pasa más rápidamente por el centro del pozo, por lo que la probabilidad de hallarlo allí es menor que en los extremos, donde la partícula se frena: la probabilidad de encontrar a la partícula clásica $P_{\text{clás}}$ es proporcional a la inversa de la velocidad $v(x)$. La correspondiente probabilidad cuántica es el módulo de la función de onda al cuadrado $|\psi_n(x)|^2$: para los primeros estados cuánticos, esta probabilidad se parece muy poco a la del oscilador clásico, tal como se muestra en la figura (aquí se ha normalizado el rango de coordenadas espaciales para que coincidan los puntos de retorno clásico.) Para estados con n mayor, la distribución $|\psi_n(x)|^2$ se parece cada vez más a $P_{\text{clás}}(x)$, por lo cual ambas descripciones pueden resultar adecuadas para altas energías, pero no cuando están más presentes los efectos cuánticos (estados de menor energía).



La importancia del modelo cuántico para el oscilador armónico se pone de manifiesto en muchos fenómenos físicos. El más antiguo quizás está relacionado con el comportamiento del calor específico de un sólido, que según la descripción clásica debería ser constante; sin embargo a bajas temperaturas las determinaciones experimentales muestran que este tiende a 0, lo cual solo logra explicarse a partir de la descripción cuántica.

La cuantización del campo electromagnético también puede verse como consecuencia de la cuantización para el oscilador armónico. De las ecuaciones de Maxwell para una cavidad de longitud L (en la dirección z) y volumen V

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad \nabla \times \mathbf{B} = \mu_o \epsilon_o \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}, \quad \nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad \nabla \cdot \mathbf{E} = 0,$$

cada modo electromagnético (un solo $\omega = ck$) resulta

$$E_x(z, t) = \sqrt{\frac{2\omega^2}{V\epsilon_o}} q(t) \sin(kz),$$

donde $q(t)$ es la amplitud de la onda. La condición $E_x(z = L) = 0$ indica que las frecuencias permitidas son $\omega_j = j(\pi c/L)$ con $j = 1, 2, 3, \dots$. La solución para la inducción magnética (siempre perpendicular a \mathbf{E}) es

$$B_y(z, t) = \frac{\mu_o \epsilon_o}{k} \sqrt{\frac{2\omega^2}{V\epsilon_o}} \dot{q}(t) \cos(kz).$$

Esta \dot{q} puede tomarse como el impulso asociado con una partícula de masa 1. Así, la energía almacenada en este modo estacionario es

$$H = \frac{1}{2} \int dV \left[\epsilon_o \mathbf{E}^2 + \frac{1}{\mu_o} \mathbf{B}^2 \right] = \frac{1}{2} (p^2 + \omega^2 q^2).$$

Vemos entonces que tenemos asociado un oscilador armónico con cada modo estacionario en una cavidad resonante. El paso a la cuántica es directo a través del principio de correspondencia, y los operadores \hat{a} y \hat{a}^\dagger cambian levemente porque aquí tomamos $\hbar = 1$. En este contexto resultan razonables los nombres de *aniquilación* y *creación* para los operadores \hat{a} y \hat{a}^\dagger : los modos estacionarios encontrados más arriba van modificando su energía en cuantos de magnitud $\hbar\omega$, los fotones, y la acción de \hat{a} sobre el estado n lo baja al estado $n-1$, haciendo desaparecer un fotón, mientras que el operador \hat{a}^\dagger agrega un cuanto de radiación al sistema.

Elementos de matriz (y otros cálculos)

Conviene familiarizarnos con el cálculo de elementos de matriz a partir de los operadores escalera, para los cuales se cumple (ejercicios)

$$\langle n' | \hat{a} | n \rangle = \sqrt{n} \delta_{n', n-1}, \quad \langle n' | \hat{a}^\dagger | n \rangle = \sqrt{n+1} \delta_{n', n+1}.$$

A partir de las expresiones para \hat{x} y \hat{p} en términos de \hat{a} y \hat{a}^\dagger , podemos también evaluar sus elementos de matriz

$$\langle n' | \hat{x} | n \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\sqrt{n} \delta_{n', n-1} + \sqrt{n+1} \delta_{n', n+1}), \quad \langle n' | \hat{p} | n \rangle = i\sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}} (-\sqrt{n} \delta_{n', n-1} + \sqrt{n+1} \delta_{n', n+1}).$$

Estos operadores no resultan diagonales en la base $\{|n\rangle\}$, como habríamos de esperar, ya que ni \hat{a} ni \hat{a}^\dagger conmutan con \hat{n} .

Con este procedimiento podemos evaluar valores de expectación para el estado fundamental $|0\rangle$ (o bien $\psi_o(x) = \langle x|0\rangle$ en la representación coordenada). Por ejemplo, para el valor de expectación de

$$\hat{x}^2 = \frac{\hbar}{2m\omega} [\hat{a}^2 + (\hat{a}^\dagger)^2 + \hat{a}^\dagger \hat{a} + \hat{a} \hat{a}^\dagger] ,$$

solo contribuirá el último término (¿por qué?), resultando (ejercicio)

$$\langle \hat{x}^2 \rangle = \frac{\hbar}{2m\omega} = \frac{x_o^2}{2} .$$

Análogamente (ejercicio)

$$\hat{p}^2 = \frac{m\hbar\omega}{2} ,$$

de modo que podemos expresar los valores de expectación de las energías cinética y potencial como

$$\left\langle \frac{\hat{p}^2}{2m} \right\rangle = \frac{\hbar\omega}{4} = \frac{\langle \hat{H} \rangle_{\psi_o}}{2} \quad \text{y} \quad \left\langle \frac{m\omega^2 \hat{x}^2}{2} \right\rangle = \frac{\hbar\omega}{4} = \frac{\langle \hat{H} \rangle_{\psi_o}}{2} .$$

Vemos que se cumple el *teorema virial*, que para potencial cuadrático reparte la mitad de la energía media entre cinética y potencial.

Además, sabemos que en el estado fundamental (y en cualquier autoestado del oscilador) se cumple que $\langle \hat{x} \rangle = 0$ y $\langle \hat{p} \rangle = 0$ (¿por qué?), de manera que las incertidumbres en estas magnitudes resultan

$$\Delta x = \sqrt{\langle \hat{x}^2 \rangle - \langle \hat{x} \rangle^2} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \quad \text{y} \quad \Delta p = \sqrt{\langle \hat{p}^2 \rangle - \langle \hat{p} \rangle^2} = \sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}} ,$$

con lo cual

$$\Delta x \cdot \Delta p = \frac{\hbar}{2} ,$$

es decir, es un estado con *incertidumbre mínima*. A quién podría sorprender este resultado, si ya sabíamos que los paquetes gaussianos (como ψ_o) cumplen esa condición.

Mediante un procedimiento similar, podemos mostrar que para cualquier autoestado $\psi_n(x)$, con $n \geq 0$ se cumple (ejercicio)

$$\Delta x \cdot \Delta p = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar ,$$

5.1. Estados de incertidumbre mínima - Coherencia (Schwabl, Cohen, Merzbacher)

Habíamos visto en la sección 3.4 que dados dos observables A y B y cualquier estado ψ , se cumple la relación (10)

$$(\Delta A)(\Delta B) \geq \frac{1}{2} \left| \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle \right|$$

mediante la desigualdad de Schwarz

$$\|\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle\|_\psi^2 \|\hat{B} - \langle \hat{B} \rangle\|_\psi^2 \geq \left| \langle \psi | (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle) (\hat{B} - \langle \hat{B} \rangle) | \psi \rangle \right|^2 ,$$

donde la igualdad vale solo si

$$(\hat{B} - \langle \hat{B} \rangle) |\psi\rangle = \gamma (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle) |\psi\rangle . \quad (22)$$

Además cuando desarrollamos esto en §3.4, teníamos

$$\|\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle\|_\psi^2 \|\hat{B} - \langle \hat{B} \rangle\|_\psi^2 \geq \frac{1}{4} \left| \langle \{ \hat{A} - \langle \hat{A} \rangle, \hat{B} - \langle \hat{B} \rangle \} \rangle \right|^2 + \frac{1}{4} \left| \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle \right|^2 ,$$

donde habíamos despreciado el primer término de la derecha. Es decir que para tener un estado con mínima incertidumbre debe cumplirse (22) y también

$$\langle \{ \hat{A} - \langle \hat{A} \rangle, \hat{B} - \langle \hat{B} \rangle \} \rangle = 0 = \langle (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle) \psi | (\hat{B} - \langle \hat{B} \rangle) \psi \rangle + \langle (\hat{B} - \langle \hat{B} \rangle) \psi | (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle) \psi \rangle .$$

Sustituyendo (22) podemos simplificar cada término

$$\langle (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle) \psi | (\hat{B} - \langle \hat{B} \rangle) \psi \rangle = \gamma (\Delta A)^2 ,$$

$$\langle (\hat{B} - \langle \hat{B} \rangle) \psi | (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle) \psi \rangle = \frac{1}{\gamma} (\Delta B)^2 .$$

Al sumar estas identidades obtenemos el valor de expectación del anticonmutador $\langle \{\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle, \hat{B} - \langle \hat{B} \rangle\} \rangle$ y al restar evaluamos $\langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle$

$$\begin{aligned}\gamma (\Delta A)^2 + \frac{1}{\gamma} (\Delta B)^2 &= 0, \\ \gamma (\Delta A)^2 - \frac{1}{\gamma} (\Delta B)^2 &= \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle,\end{aligned}$$

de donde despejamos el valor de γ que nos provee la condición que debe cumplirse para la incertidumbre mínima

$$\boxed{\gamma = \frac{\langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle}{2(\Delta A)^2}}$$

Tomando $\hat{A} = \hat{x}$ y $\hat{B} = \hat{p}_x$, en la base coordenada la condición (22) para el estado $|\psi_{\text{mi}}\rangle$ de mínima incertidumbre se convierte en

$$\left(-i\hbar \frac{d}{dx} - \langle p_x \rangle\right) \psi_{\text{mi}} = \frac{i\hbar}{2(\Delta x)^2} (x - \langle x \rangle) \psi_{\text{mi}}, \quad (23)$$

que es una ecuación diferencial de primer orden separable, cuya solución es directa:

$$\psi_{\text{mi}}(x) = \frac{1}{[2\pi(\Delta x)^2]^{1/4}} e^{-\frac{(x-\langle x \rangle)^2}{4(\Delta x)^2} + \frac{i}{\hbar} \langle p_x \rangle x}.$$

En una dimensión los únicos estados con mínima incertidumbre son paquetes de ondas gaussianos como los que ya habíamos estudiado, dado que son las únicas soluciones a la ecuación diferencial anterior. En el caso del oscilador armónico, el estado fundamental $|0\rangle$ es justamente una gaussiana, de modo que es un paquete de mínima incertidumbre. Pero recuperando el valor de $(\Delta x)_{|0\rangle}$ que habíamos obtenido arriba, podemos reescribir la expresión (23) para $|0\rangle$ como (ejercicio)

$$(\hat{p}_x - \langle p_x \rangle) |0\rangle = im\omega(\hat{x} - \langle x \rangle) |0\rangle \iff \hat{a} |0\rangle = \frac{m\omega\hat{x} + i\hat{p}}{\sqrt{2m\hbar\omega}} |0\rangle = \frac{m\omega\langle x \rangle + i\langle p_x \rangle}{\sqrt{2m\hbar\omega}} |0\rangle,$$

lo que evidencia que el estado fundamental es autoestado del operador \hat{a} . Esto sugiere la exploración de otros autoestados del operador bajador para analizar si también son paquetes de incertidumbre mínima. En general estos autoestados cumplen

$$\hat{a} |\alpha\rangle = \alpha |\alpha\rangle,$$

y podemos computar $(\Delta x)_{|\alpha\rangle}$ y $(\Delta p_x)_{|\alpha\rangle}$, pues

$$\langle x \rangle_{|\alpha\rangle} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \langle \alpha | (\hat{a} + \hat{a}^\dagger) | \alpha \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\alpha + \alpha^*) \quad y$$

$$\langle x^2 \rangle_{|\alpha\rangle} = \frac{\hbar}{2m\omega} \langle \alpha | [\hat{a}^2 + (\hat{a}^\dagger)^2 + 2\hat{a}^\dagger \hat{a} + \hat{I}] | \alpha \rangle = \frac{\hbar}{2m\omega} [(\alpha + \alpha^*)^2 + 1] \Rightarrow (\Delta x)_{|\alpha\rangle} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}},$$

es decir idéntico al $(\Delta x)_{|0\rangle}$. Análogamente, $(\Delta p_x)_{|\alpha\rangle} = \sqrt{m\hbar\omega}/2$, lo que implica que cualquier autoestado $|\alpha\rangle$ es un estado de incertidumbre mínima y satisface la (23). Estos pueden escribirse en términos de los autoestados $|n\rangle$ del oscilador armónico

$$|\alpha\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} c_n |n\rangle \quad (\alpha \in \mathbb{C}).$$

A partir de la expresión (21) los $|n\rangle$ pueden obtenerse de la aplicación sucesiva de \hat{a}^\dagger sobre el estado fundamental, de manera que los coeficientes de la expansión anterior resultan (ejercicio)

$$c_n = \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} c_0;$$

imponiendo la condición de normalización sobre $|\alpha\rangle$ resulta (ejercicio) $c_0 = e^{-|\alpha|^2/2}$, de modo que

$$|\alpha\rangle = e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\alpha \hat{a}^\dagger)^n}{n!} |0\rangle = e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2 + \alpha \hat{a}^\dagger} |0\rangle. \quad (24)$$

A menudo se utiliza el operador *desplazamiento*

$$\hat{D}_\alpha = e^{\alpha \hat{a}^\dagger - \alpha^* \hat{a}},$$

definido para cualquier complejo α . Este operador es unitario, ya que utilizando la expresión (11) puede verse que (ejercicio)

$$\hat{D}_\alpha \hat{D}_\alpha^\dagger = e^{\alpha \hat{a}^\dagger - \alpha^* \hat{a}} e^{\alpha^* \hat{a} - \alpha \hat{a}^\dagger} = \hat{I} \left(= \hat{D}_\alpha^\dagger \hat{D}_\alpha \right).$$

También en virtud de la (11) se cumple (ejercicio)

$$\hat{D}_\alpha^\dagger \hat{a} \hat{D}_\alpha = e^{-\alpha \hat{a}^\dagger + \alpha^* \hat{a}} \hat{a} e^{-\alpha^* \hat{a} + \alpha \hat{a}^\dagger} = e^{-\alpha \hat{a}^\dagger} \hat{a} e^{\alpha \hat{a}^\dagger} = \hat{a} + \alpha \hat{I},$$

donde el nombre de *desplazamiento* se origina en esta última igualdad, la que surge de la definición de la exponencial de un operador y las relaciones de conmutación entre \hat{a} y \hat{a}^\dagger ^f. Entonces se verifica

$$\hat{D}_\alpha^\dagger \hat{a} \hat{D}_\alpha |0\rangle = \alpha |0\rangle \quad \Rightarrow \quad \hat{a} (\hat{D}_\alpha |0\rangle) = \alpha (\hat{D}_\alpha |0\rangle),$$

de manera que

$$|\alpha\rangle = \hat{D}_\alpha |0\rangle,$$

es decir, cualquiera de los estados coherentes $|\alpha\rangle$ se obtiene como un *desplazamiento* \hat{D}_α del estado fundamental. Por eso son equivalentes las expresiones

$$|\alpha\rangle = e^{\alpha \hat{a}^\dagger - \alpha^* \hat{a}} |0\rangle = e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2 + \alpha \hat{a}^\dagger} |0\rangle.$$

Para obtener la evolución temporal en la base coordenada recordamos que

$$\hat{a}^\dagger = -i\sqrt{\frac{2}{m\hbar\omega}} \hat{p} + \hat{a}$$

y como tanto \hat{p} como \hat{a} conmutan con $[\hat{p}, \hat{a}]$ vale (ejercicio)

$$e^{\hat{p} + \hat{a}} = e^{\hat{p}} e^{\hat{a}} e^{[\hat{p}, \hat{a}]/2}.$$

Utilizando además que $e^{\alpha \hat{a}} |0\rangle = |0\rangle$ (ejercicio), podemos reescribir (24) para representar un estado inicial

$$|\alpha(t=0)\rangle = |\alpha\rangle = e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle$$

y aplicar el propagador temporal $\hat{U}_t = e^{-\frac{it}{\hbar} \hat{H}} = e^{-\frac{i\omega t}{2} \hat{I} - i\omega \hat{n}}$, obteniendo (otro ejercicio)

$$|\alpha(t)\rangle \rightarrow \varphi_\alpha(x, t) = e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\alpha e^{-i\omega t})^n}{\sqrt{n!}} \psi_n(x) e^{-i\omega t/2} = \varphi_{\alpha(t)}(x).$$

Aquí se pone en evidencia que al evolucionar, los autovalores de \hat{a} van cambiando de fase $\alpha \rightarrow \alpha(t) = \alpha e^{-i\omega t}$. Se deja como ejercicio expresar este estado como una gaussiana para todo t , que al evolucionar mantiene constante el producto $\Delta x \Delta p = \hbar/2$. Estas soluciones a la ecuación de Schrödinger se denominan *estados coherentes*, de manera similar a las ondas de luz coherentes, y han atraído mucho interés a partir de la creciente popularidad de los láseres. Con estas expresiones es posible evaluar el valor de expectación de x

$$\langle x(t) \rangle = \langle \alpha(t) | x | \alpha(t) \rangle;$$

escribiendo $\alpha = |\alpha| e^{i\delta}$ y recurriendo nuevamente a las propiedades de \hat{a} y \hat{a}^\dagger se obtiene (ejercicio)

$$\langle x(t) \rangle = \sqrt{2} x_o |\alpha| \cos(\omega t - \delta).$$

Es decir, el oscilador cuántico en un estado coherente se comporta como el oscilador clásico. Los estados coherentes son paquetes gaussianos que no se ensanchan, porque todos los términos están en fase, como puede verificarse a partir de las expresiones anteriores.

En el caso del oscilador asociado a cada modo electromagnético, el operador campo eléctrico se escribe

$$\hat{E}_x(r, t) = i\sqrt{\frac{\hbar\omega}{2\varepsilon_o V}} \left[\hat{a} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} - \hat{a}^\dagger e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \right].$$

^fEn la identidad $e^{\hat{A}} \hat{B} e^{-\hat{A}} = \hat{B} + [\hat{A}, \hat{B}] + \frac{1}{2!} [\hat{A}, [\hat{A}, \hat{B}]] + \frac{1}{3!} [\hat{A}, [\hat{A}, [\hat{A}, \hat{B}]]] + \dots$ tomamos $\hat{A} = -\alpha \hat{a}^\dagger$ y $\hat{B} = \hat{a}$, y notamos que en este caso $[\hat{A}, \hat{B}] = \alpha \hat{I}$

Para un estado $|\alpha(t)\rangle$ como los introducidos arriba obtenemos un valor de expectación

$$\langle \alpha | \hat{E}_x | \alpha \rangle = i \sqrt{\frac{\hbar \omega}{2 \varepsilon_o V}} \left[\alpha e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} - \alpha^* e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \right] ,$$

o bien

$$\langle \hat{E}_x \rangle_\alpha = 2|\alpha| \sqrt{\frac{\hbar \omega}{2 \varepsilon_o V}} \sin(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \delta) ,$$

que nuevamente luce como la expresión que conocemos de la clásica.

6. Métodos aproximados (basado en Zettili, Griffiths, Merzbacher, Shankar, etc.)

La mayoría de los problemas de la cuántica no pueden resolverse exactamente: solo se puede hacerlo en algunos casos idealizados. Los problemas reales se resuelven mediante muchos métodos, que aquí presentaremos brevemente.

6.1. Perturbaciones independientes del tiempo

La teoría de perturbaciones se basa en suponer que el problema a resolver es levemente diferente de otro cuya solución resulta conocida:

$$\hat{H}_o |\phi_n\rangle = E_n^{(0)} |\phi_n\rangle .$$

El problema concreto a resolver

$$\hat{H} |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle$$

involucra el hamiltoniano

$$\hat{H} = \hat{H}_o + \hat{H}_p ,$$

donde \hat{H}_p es una perturbación que resulta muy pequeña frente a \hat{H}_o (más adelante se aclarará qué significa esta “pequeñez”). A menudo se toma entonces $\hat{H}_p = \lambda \hat{W}$, con $\lambda \ll 1$. En el caso no degenerado, es decir hay solo un estado $|\phi_n\rangle$ para cada autovalor $E_n^{(0)}$, deseamos aproximar una solución para el problema de autovalores

$$(\hat{H}_o + \lambda \hat{W}) |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle \quad (25)$$

proponiendo

$$\begin{cases} E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \\ |\psi_n\rangle = |\phi_n\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \dots \end{cases}$$

Representamos así la corrección de orden j con el supraíndice (j) . Es importante notar que estas expansiones no siempre convergen: la aproximación resulta satisfactoria cuando para $0 \neq \lambda \ll 1$ los estados generados difieren poco del caso $\lambda=0$ (claramente esto dependerá de la estructura propia de \hat{W}). Sustituyendo en (25)

$$\begin{aligned} (\hat{H}_o + \lambda \hat{W}) (|\phi_n\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \dots) = \\ (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots) (|\phi_n\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \dots) . \end{aligned}$$

Como esto debe cumplirse para cualquier λ pequeño y arbitrario, deben igualarse entonces los coeficientes de cada potencia de λ :

$$\hat{H}_o |\phi_n\rangle = E_n^{(0)} |\phi_n\rangle$$

$$\hat{H}_o |\psi_n^{(1)}\rangle + \hat{W} |\phi_n\rangle = E_n^{(0)} |\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)} |\phi_n\rangle \quad (26)$$

$$\hat{H}_o |\psi_n^{(2)}\rangle + \hat{W} |\psi_n^{(1)}\rangle = E_n^{(0)} |\psi_n^{(2)}\rangle + E_n^{(1)} |\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)} |\phi_n\rangle . \quad (27)$$

Como $|\psi_n\rangle$ se parece a $|\phi_n\rangle$, en lugar de la normalización habitual se impone la condición

$$\langle \phi_n | \psi_n \rangle = 1 ,$$

que implica

$$\lambda \langle \phi_n | \psi_n^{(1)} \rangle + \lambda^2 \langle \phi_n | \psi_n^{(2)} \rangle + \dots = 0$$

para cualquier $\lambda \ll 1$, es decir

$$\langle \phi_n | \psi_n^{(1)} \rangle = \langle \phi_n | \psi_n^{(2)} \rangle = 0 ;$$

lo que esto significa es que $|\phi_n\rangle$, que es la aproximación de orden 0 para estimar $|\psi_n\rangle$, es ortogonal a todas las correcciones de orden superior.

Proyectando entonces (26) sobre $\langle \phi_n |$ vemos que la corrección de orden 1 para la autoenergía es

$$E_n^{(1)} = \langle \phi_n | \hat{W} | \phi_n \rangle , \quad \text{o bien} \quad \boxed{E_n = E_n^{(0)} + \langle \phi_n | \hat{H}_p | \phi_n \rangle}$$

Para expandir $|\psi_n^{(1)}\rangle$ en términos de la base $|\phi_m\rangle$ seguimos el procedimiento habitual

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} \langle \phi_m | \psi_n^{(1)} \rangle |\phi_m\rangle .$$

Al proyectar (26) sobre $\langle \phi_m |$ obtenemos los coeficientes de esta expansión

$$\langle \phi_m | \psi_n^{(1)} \rangle = \frac{\langle \phi_m | \hat{W} | \phi_n \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} ,$$

es decir que, a primer orden,

$$\boxed{|\psi_n\rangle = |\phi_n\rangle + \sum_{m \neq n} \frac{\langle \phi_m | \hat{H}_p | \phi_n \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |\phi_m\rangle}$$

Para obtener la corrección de segundo orden proyectamos ahora (27) sobre $\langle \phi_n |$, valiéndonos de la *ortogonalidad* entre $|\phi_n\rangle$ y $|\psi_n^{(j)}\rangle$, obteniendo

$$E_n^{(2)} = \langle \phi_n | \hat{W} | \psi_n^{(1)} \rangle .$$

Reemplazando la expresión que obtuvimos para $|\psi_n^{(1)}\rangle$, la estimación para la autoenergía al segundo orden resulta

$$\boxed{E_n = E_n^{(0)} + \langle \phi_n | \hat{H}_p | \phi_n \rangle + \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \phi_m | \hat{H}_p | \phi_n \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}}$$

Es interesante notar que la corrección de segundo orden para la energía del estado fundamental siempre es negativa (ya que todos los numeradores son positivos y los denominadores, negativos). Si bien se pueden buscar correcciones superiores, en general con estas aproximaciones es suficiente en la mayoría de los casos de interés.

Más adelante retomaremos los métodos perturbativos en el contexto de movimientos en tres dimensiones.

6.2. Método variacional

En algunas ocasiones la teoría de perturbaciones no resulta apropiada, por diferentes motivos: no es fácil pensar \hat{H} como una pequeña modificación a un \hat{H}_o conocido, o porque resultan insuficientes las primeras aproximaciones que pueden producirse. Mediante el método variacional pueden hallarse cotas superiores para las autoenergías, en particular para el estado fundamental.

En este caso no queremos dar una solución para la ecuación de autovalores $\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$, sino hallar una cota superior para el valor de expectación de \hat{H} (lo más próxima posible al valor verdadero) en un estado de prueba $|\psi\rangle$ (no necesariamente normalizado)

$$E_\psi \equiv \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} .$$

Si $|\psi\rangle$ depende de algún parámetro α (o varios), E_ψ también, y la idea es variar el parámetro α para minimizar ese valor de expectación de manera que, alrededor de ese mínimo,

$$\delta E_\psi = 0 .$$

A continuación veremos que esta siempre será una cota superior para el verdadero autovalor de E en el estado fundamental. Utilizando la base (ortonormal) $|n\rangle$ (por cierto desconocida) de autoestados de \hat{H} ($\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle$) podemos escribir

$$\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle = \sum_n \langle\psi|n\rangle\langle n|\hat{H}|\psi\rangle = \sum_n E_n \langle\psi|n\rangle\langle n|\psi\rangle \geq E_o \sum_n \langle\psi|n\rangle\langle n|\psi\rangle = E_o \langle\psi|\psi\rangle ,$$

donde tuvimos en cuenta que $E_n \geq E_o$. Vemos entonces que para cualquier $|\psi\rangle$ de prueba se cumple que

$$E_\psi \geq E_o .$$

De este modo, cuando tenemos alguna aproximación razonable para el estado fundamental, dejando algún parámetro α de ajuste minimizamos E_ψ y obtenemos una cota superior para E_o . Cuanto más adecuada sea la función de prueba, más cerca de la autoenergía del estado fundamental estará el valor de la cota. Una vez obtenido el valor de E_o , tomamos otra función de prueba $|\psi_1\rangle$ ortogonal a la anterior, y excluyendo la contribución asociada con el estado fundamental, obtenemos con el mismo razonamiento una cota para E_1 , y así sucesivamente con el resto de los niveles.

El buen desempeño de este método se debe a que siempre podemos pensar que nuestra elección del estado de prueba para estimar el estado n -ésimo $|n\rangle$ puede escribirse como

$$|\psi\rangle = |n\rangle + |\varepsilon\rangle , \quad \text{con } \langle n|\varepsilon\rangle = 0 ,$$

separando naturalmente una contribución según $|n\rangle$ y otra ortogonal; de este modo, el valor de expectación para la autoenergía de este estado resulta

$$\frac{\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} = \frac{E_n + \langle\varepsilon|\hat{H}|\varepsilon\rangle}{\langle n|n\rangle + \langle\varepsilon|\varepsilon\rangle} = E_n + \mathcal{O}(\varepsilon^2) .$$

Esto significa que un error en la estimación para las autofunciones se traslada como una corrección cuadrática en la autoenergía. Claramente, el método variacional no indica qué tipo de función de prueba es el más adecuado: en general conviene copiar resultados de situaciones conocidas y adaptarlas al problema de interés.

En la práctica lo que hacemos es dejar parámetros libres en la función de onda de prueba y minimizar nuestra estimación de E_ψ . Cuando la función de prueba tenga la dependencia funcional correcta, obtendremos el valor exacto para la autoenergía.

Veamos el ejemplo de la caja de potencial

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{si } |x| < a \\ \infty & \text{si } |x| > a \end{cases}$$

En este caso conocemos las soluciones exactas, en particular sabemos que para el estado fundamental

$$\psi_o(x) = \frac{1}{\sqrt{a}} \cos\left(\frac{\pi x}{2a}\right) \quad \text{y} \quad E_o = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{4a^2} .$$

Si no conociéramos la solución, podríamos proponer una función de prueba par, con nodos solo en $x = \pm a$, como $\psi = a^2 - x^2$ (sin normalizar). En este estado el valor de expectación resulta (ejercicio)

$$E_\psi = \frac{\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} = 1,0132 E_o ,$$

que, como vemos, es una aproximación más que adecuada.

6.2.1. Método de Rayleigh-Ritz

El método variacional puede aplicarse a sistemas en los que se desea estimar el espectro discreto utilizando como función de prueba una combinación lineal de n estados $|i\rangle$ (o $\phi_i(\mathbf{r})$ en la base coordenada) linealmente independientes

$$|\psi\rangle = \sum_{i=1}^n c_i |i\rangle , \quad c_i \in \mathbb{C} .$$

Los elementos $\{|i\rangle\}$ suelen llamarse “base” de este subespacio n -dimensional de \mathcal{H} , pudiendo elegirse un conjunto no ortonormal. La mejor $|\psi\rangle$ se determina mediante la optimización de los parámetros $\{c_i\}$, que son las componentes de la función de prueba en este subespacio n -dimensional. En el caso en que elijamos una base $\{|i\rangle\}$ ortonormal,

$$\langle i|j\rangle = \int d^3r \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) = \delta_{ij} ,$$

podemos escribir el valor de expectación en el estado de prueba

$$E_\psi = \frac{\left(\sum_{j=1}^n c_j^* \langle j | \right) \hat{H} \left(\sum_{i=1}^n c_i | i \rangle \right)}{\left(\sum_{j=1}^n c_j^* \langle j | \right) \left(\sum_{i=1}^n c_i | i \rangle \right)} = \frac{\sum_{i,j=1}^n c_j^* H_{ji} c_i}{\sum_{i=1}^n |c_i|^2},$$

donde $H_{ij} = \langle i | \hat{H} | j \rangle$. Las condiciones de extremo para E_ψ son

$$\frac{\partial E_\psi}{\partial c_j^*} = 0 \quad \text{y} \quad \frac{\partial E_\psi}{\partial c_i} = 0 \quad i, j = 1, \dots, n,$$

que resultan en un sistema de n ecuaciones con n incógnitas (ejercicio)

$$\sum_{j=1}^n H_{ij} c_j = E_\psi c_i \quad (i = 1, \dots, n). \quad (28)$$

Estas pueden reescribirse como

$$\sum_{j=1}^n (H_{ij} - E_\psi \delta_{ij}) c_j = 0,$$

que es muy parecida a una ecuación de autovalores: la solución no trivial se garantiza exigiendo

$$\det(\hat{H} - E_\psi \hat{I}) = 0,$$

equivalente a la ecuación secular para las E_ψ correspondientes a las posibles soluciones de (28). En particular, si $\{c_i\}$ son las componentes del estado $|\psi\rangle$ asociado a la estimación de autoenergía E y $\{\tilde{c}_i\}$ las de $|\tilde{\psi}\rangle$ correspondiente a la autoenergía \tilde{E} , podemos multiplicar por c_i^* la análoga a (28) asociada con $\tilde{\psi}$, y la conjugada de la (28) por \tilde{c}_i , sumando luego sobre i

$$c_i^* \times (28) \rightarrow \sum_{i,j=1}^n c_i^* H_{ij} \tilde{c}_j = \tilde{E} \sum_{i=1}^n c_i^* \tilde{c}_i, \quad \sum_{i,j=1}^n c_j^* H_{ji} \tilde{c}_i = E \sum_{i=1}^n c_i^* \tilde{c}_i \leftarrow (28)^* \times \tilde{c}_i$$

(donde hacemos uso de la hermiticidad de H). Los miembros de la izquierda son idénticos, por lo que al restar ambas igualdades obtenemos

$$0 = (\tilde{E} - E) \sum_{i=1}^n c_i^* \tilde{c}_i,$$

de modo que para autovalores diferentes, las mejores funciones de prueba resultan ortogonales, ya que el último factor equivale a $\langle \psi | \tilde{\psi} \rangle$. Además, en el caso de alguna E_ψ degenerada, es posible encontrar una base ortogonal en el subespacio generado por las autofunciones correspondientes, de modo que en todos los casos las mejores funciones de prueba resultan ortogonales.

Puede mostrarse además que si las n raíces \tilde{E}_k de la ecuación secular son diferentes y se ordenan en orden creciente, estas resultan cotas superiores para las respectivas autoenergías verdaderas E_k (teorema de Hylleraas-Undheim).

En el caso en que la base n -dimensional elegida $\{|i\rangle\} \rightarrow \{\phi(\mathbf{r})\}$ no sea ortogonal, vale el desarrollo anterior con las salvedades correspondientes. Teniendo en cuenta la matriz de solapamiento (hermitiana) \hat{S} conformada por los productos escalares de los elementos de la base

$$S_{ij} = \langle i | j \rangle,$$

el valor de expectación resulta (ejercicio)

$$E_\psi = \frac{\sum_{i,j=1}^n c_j^* H_{ji} c_i}{\sum_{i,j=1}^n c_j^* S_{ji} c_i}.$$

Las condiciones de extremo para E_ψ conducen nuevamente a un sistema de n ecuaciones con n incógnitas (otro ejercicio)

$$\sum_{j=1}^n H_{ij} c_j = E_\psi \sum_{j=1}^n S_{ij} c_j \quad (i = 1, \dots, n). \quad (29)$$

En este caso para la solución no trivial exigimos

$$\det(\hat{H} - E_\psi \hat{S}) = 0. \quad (\text{el resto, todo igual})$$

6.3. Método WKB (Wentzel-Kramers-Brillouin)

Este método se aplica cuando intervienen potenciales que varían lentamente con las coordenadas: los autovalores de \hat{H} son grandes como para que la longitud de onda asociada a la partícula sea mucho menor que las distancias a lo largo de las cuales el potencial cambia notoriamente. La idea esencial entonces es extender las soluciones de una partícula en un potencial $V(x)$ constante, que conocemos explícitamente. Por un lado, si $E > V$ tendremos

$$\psi(x) = A_\pm e^{\pm i k x}, \quad \text{con} \quad k = \frac{\sqrt{2m(E - V)}}{\hbar}.$$

Cuando V es constante la longitud de onda de de Broglie de la partícula $\lambda = 2\pi/k$ es constante, pero cuando V cambia *lentamente* (poco a lo largo de varias λ) es razonable pensar que $\psi(x)$ sigue siendo “casi sinusoidal”. En el caso $E < V$ las soluciones para V constante son exponenciales

$$\psi(x) = B_\pm e^{\pm \gamma x}, \quad \text{con} \quad \gamma = \frac{\sqrt{2m(V - E)}}{\hbar}.$$

Nuevamente, si V es *casi constante*, $\psi(x)$ será “casi exponencial”.

Introducimos entonces la forma general para la función de onda en 3 dimensiones

$$\psi(\mathbf{r}) = A(\mathbf{r}) e^{\frac{i S(\mathbf{r})}{\hbar}},$$

donde A representa la amplitud y S la fase de ψ ; en el límite $V(\mathbf{r}) = \text{cte}$, $A = \text{cte}$ y S es lineal con \mathbf{r} (ondas planas o exponenciales reales). Considerando que se trata de correcciones pequeñas a la descripción de partícula libre entonces seguimos pensando que A es casi constante y que S es casi lineal, es decir incluye términos no lineales poco importantes. Con esta forma para ψ la ecuación de Schrödinger separa la parte real y la imaginaria como

$$\begin{cases} (\nabla S)^2 = 2m[E - V(\mathbf{r})] + \hbar^2 \frac{\nabla^2 A}{A} \\ -\nabla^2 S = 2 \nabla S \cdot \nabla(\ln A) \end{cases}$$

El último término de la primera igualdad es pequeño, por un lado porque esperamos que las variaciones relativas de A no sean importantes, y además porque este es el único término acompañado por \hbar^2 , de manera que podemos despreciarlo frente a los otros.

En una dimensión estas ecuaciones se vuelven

$$\begin{cases} \frac{dS}{dx} = \pm \sqrt{2m[E - V(x)]} \\ 2 \frac{d}{dx} \ln A \sqrt{2m[E - V(x)]} + \frac{d}{dx} \sqrt{2m[E - V(x)]} = 0 \end{cases}$$

De la primera ecuación obtenemos

$$S(x) = \pm \int dx' \sqrt{2m[E - V(x')]} ,$$

y combinando ambas igualdades podemos escribir (ejercicio)

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{1}{2} \ln \frac{dS}{dx} + \ln A \right) = 0 \Rightarrow A = \frac{C}{\sqrt{dS/dx}},$$

donde C es una constante. Sustituyendo en la expresión para ψ

$$\psi(x) = \sum_{\pm} \frac{C_{\pm}}{\sqrt{p(x)}} \exp \left(\pm \frac{i}{\hbar} \int dx' p(x') \right) \quad p(x) \equiv \sqrt{2m[E - V(x)]}.$$

Como sabemos, $p(x)$ es el impulso clásico; es decir, $|\psi| \propto 1/\sqrt{p}$, de manera que la densidad de probabilidad

$$|\psi|^2 \propto \frac{1}{p},$$

exactamente como en el caso clásico, donde la probabilidad de hallar a una partícula en alguna posición es inversamente proporcional a la velocidad con que pasa por allí.

Si tomamos uno de los términos de la suma anterior, vemos que la solución general es oscilatoria cuando $E > V(x)$, ya que $p(x)$ es real; por el contrario, cuando $E < V(x)$, es decir en la región prohibida en la clásica, $p(x)$ es imaginario y las soluciones son exponenciales reales. Aunque todo parece simple, en los puntos de retorno clásicos $E - V(x) = 0$, por lo cual $p(x)$ se anula y en consecuencia la expresión anterior para ψ diverge. Volviendo a la ecuación de Schrödinger en términos de A y S (completa) vemos que las condiciones que impusimos (a partir de V “casi constante”) implican

$$\left| \hbar \frac{d^2 S}{dx^2} \right| \ll \left(\frac{dS}{dx} \right)^2 \quad \Rightarrow \quad \left| \frac{d}{dx} \left(\frac{\hbar}{dS/dx} \right) \right| \ll 1,$$

Como $dS/dx = \pm p(x)$, esta condición puede escribirse en términos de la longitud de onda de de Broglie

$$\delta\lambda = \frac{d\lambda}{dx} \delta x = \frac{d\lambda}{dx} \lambda \quad \rightarrow \quad |\delta\lambda| \ll \lambda \quad \Rightarrow \quad \left| \frac{d\lambda(x)}{dx} \right| \ll 1 \quad \leftrightarrow \quad \left| \frac{d}{dx} \left(\frac{\hbar}{p(x)} \right) \right| \ll 1,$$

lo cual evidentemente no puede cumplirse cerca de los puntos de retorno: la aproximación resulta razonable solo “lejos” de estos puntos. Para conectar las soluciones es necesario resolver la ecuación de Schrödinger en la vecindad de los puntos de retorno aproximando V por una recta. Para el caso en que $V \neq \infty$ (no hay paredes rígidas) nos concentramos en los estados ligados para un pozo de potencial como el de la figura. En el interior del pozo, indicado como (2), las soluciones serán oscilatorias porque $p(x)$ allí es real.

Aproximando cerca de x_2 ,

$$V(x) = V(x_2) + (x - x_2) V'(x_2) = E + (x - x_2) F_2,$$

donde la constante $F_2 = V'(x_2)$ representa el valor absoluto de la fuerza sobre la partícula en el punto de retorno clásico. La ecuación de Schrödinger resulta entonces

$$\psi''(x) - \frac{2mF_2}{\hbar^2} (x - x_2) \psi(x) = 0;$$

sustituyendo $y = \left(\frac{2mF_2}{\hbar^2} \right)^{1/3} (x - x_2)$ resulta

$$\left(\frac{2mF_2}{\hbar^2} \right)^{2/3} \left[\frac{d^2 \psi(y)}{dy^2} - y \psi(y) \right] = 0,$$

cuyas soluciones son las funciones de Airy, las cuales pueden representarse como

$$\text{Ai}(y) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty dt \cos \left(\frac{t^3}{3} + ty \right).$$

Omitiendo detalles, la función de onda en el interior del pozo cerca de x_2 resulta

$$\psi_2(x) = \frac{\tilde{C}_2}{\sqrt{p(x)}} \sin \left(\frac{1}{\hbar} \int_x^{x_2} dx' p(x') + \frac{\pi}{4} \right);$$

del mismo modo, cerca de x_1 la función de onda se aproxima como

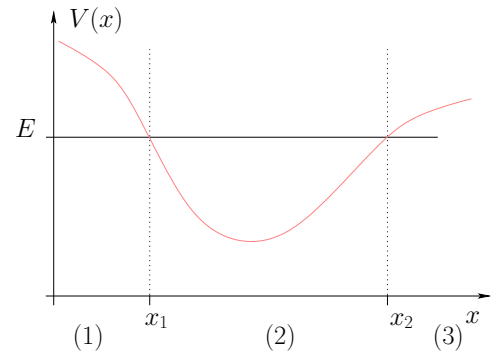
$$\psi_2(x) = \frac{C_2}{\sqrt{p(x)}} \sin \left(\frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^x dx' p(x') + \frac{\pi}{4} \right).$$

Para que coincidan estas expresiones notemos que son de la forma

$$\tilde{C}_2 \sin \tilde{\theta} = C_2 \sin \theta,$$

de modo que debe cumplirse

$$|\tilde{C}_2| = |C_2| \quad \text{y} \quad \theta + \tilde{\theta} = (n+1)\pi \quad \rightarrow \quad \tilde{C}_2 = (-1)^n C_2,$$



es decir

$$\left(\theta + \tilde{\theta} - \frac{\pi}{2}\right) = \frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} dx' p(x') = \left(n + \frac{1}{2}\right) \pi, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Si integramos a lo largo de un período, es decir agregamos el regreso de x_2 a x_1 , vemos que los estados permitidos para el sistema deben cumplir

$$\oint dx p(x) = \left(n + \frac{1}{2}\right) h,$$

que es muy parecido a la regla de Bohr-Sommerfeld, excepto por la energía del estado fundamental ($n=0$). Un resultado por el que pugnan la estupefacción y el éxtasis.

7. Momento angular (basado en Merzbacher, Zettili, Griffiths, Shankar, etc.)

Al igual que en la mecánica clásica, el momento angular reviste una gran importancia en la cuántica. Su conocimiento nos permite también en esta área aprovechar las ventajas que ofrecen problemas con simetrías de rotación, que justamente aparecen en sistemas moleculares, atómicos y nucleares.

A partir del principio de correspondencia, el momento angular orbital para una partícula queda definido por

$$\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \hat{\mathbf{r}} \times \nabla,$$

o bien, en coordenadas cartesianas

$$\hat{L}_j = \varepsilon_{jkl} \hat{x}_k \hat{p}_l,$$

donde nos valemos de la convención de suma implícita para índices repetidos, y utilizamos el tensor completamente antisimétrico (Levi-Civita)

$$\varepsilon_{jkl} = \begin{cases} 1 & \text{si } j, k, l \text{ es una permutación par de } x, y, z \\ -1 & \text{si } j, k, l \text{ es una permutación impar de } x, y, z \\ 0 & \text{en cualquier otro caso} \end{cases}$$

A partir de estas expresiones es directo verificar las relaciones de conmutación

$$[\hat{L}_j, \hat{L}_k] = i\hbar \varepsilon_{jkl} \hat{L}_l, \quad [\hat{L}_j, \hat{x}_k] = i\hbar \varepsilon_{jkl} \hat{x}_l, \quad [\hat{L}_j, \hat{p}_k] = i\hbar \varepsilon_{jkl} \hat{p}_l \quad (\text{ejercicio}).$$

Si bien acostumbramos a mostrar estas identidades en la base coordenada, es importante recordar que valen como operadores, es decir, independientemente de la representación que elijamos.

Las relaciones anteriores deben ser válidas para cualquier momento angular $\hat{\mathbf{J}}$ —no solo para el orbital, asociado con la traslación de una partícula. A menudo las relaciones de conmutación entre las componentes de $\hat{\mathbf{J}}$ se resumen como

$$\hat{\mathbf{J}} \times \hat{\mathbf{J}} = i\hbar \hat{\mathbf{J}}.$$

Las componentes \hat{J}_x , \hat{J}_y y \hat{J}_z no conmutan entre sí, por lo cual no pueden diagonalizarse simultáneamente. En cambio el operador escalar

$$\hat{J}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2$$

conmuta con cualquiera de las componentes:

$$[\hat{J}^2, \hat{J}_k] = 0 \quad (k = x, y, z).$$

Es directo demostrar que todos estos operadores son hermitianos (ejercicio). Podemos elegir diagonalizar simultáneamente \hat{J}^2 y alguna de las componentes \hat{J}_k ; por convención, elegimos \hat{J}_z . Identificamos los autovalores de \hat{J}^2 con el parámetro α , mientras que para los de \hat{J}_z utilizamos β ; entonces señalamos como $|\alpha, \beta\rangle$ los estados cuánticos de un sistema —con respecto a estos dos operadores. Podemos escribir las correspondientes ecuaciones de autovalores como

$$\hat{J}^2 |\alpha, \beta\rangle = \hbar^2 \alpha |\alpha, \beta\rangle, \quad \hat{J}_z |\alpha, \beta\rangle = \hbar \beta |\alpha, \beta\rangle,$$

donde las respectivas constantes \hbar^2 y \hbar se introducen por comodidad, de manera que α y β sean adimensionales. Como siempre, tomamos los estados $|\alpha, \beta\rangle$ ortonormales:

$$\langle \alpha', \beta' | \alpha, \beta \rangle = \delta_{\alpha' \alpha} \delta_{\beta' \beta}.$$

La simetría de las relaciones de conmutación sugiere introducir —de manera semejante al desarrollo para el oscilador armónico— los operadores \hat{J}_+ (“subidor”) y \hat{J}_- (“bajador”)^g, definidos como

$$\hat{J}_{\pm} = \hat{J}_x \pm i \hat{J}_y ,$$

de donde

$$\hat{J}_x = \frac{\hat{J}_+ + \hat{J}_-}{2} , \quad \hat{J}_y = \frac{\hat{J}_+ - \hat{J}_-}{2i} .$$

Resulta directo mostrar las relaciones (ejercicio)

$$[\hat{J}^2, \hat{J}_{\pm}] = 0 , \quad [\hat{J}_+, \hat{J}_-] = 2\hbar \hat{J}_z , \quad [\hat{J}_z, \hat{J}_{\pm}] = \pm\hbar \hat{J}_{\pm} ,$$

y también (ejercicio *también*)

$$\begin{aligned} \hat{J}_+ \hat{J}_- &= \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hbar \hat{J}_z = \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 + \hbar \hat{J}_z \\ \hat{J}_- \hat{J}_+ &= \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 - \hbar \hat{J}_z = \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 - \hbar \hat{J}_z , \end{aligned}$$

de donde

$$\hat{J}^2 = \hat{J}_{\pm} \hat{J}_{\mp} + \hat{J}_z^2 \mp \hbar \hat{J}_z = \frac{1}{2} (\hat{J}_+ \hat{J}_- + \hat{J}_- \hat{J}_+) + \hat{J}_z^2 .$$

Estas identidades nos permiten ver cómo actúan \hat{J}_{\pm} sobre los autovectores $|\alpha, \beta\rangle$. Por ejemplo, si aplicamos \hat{J}_z sobre el ket $\hat{J}_{\pm}|\alpha, \beta\rangle$,

$$\hat{J}_z (\hat{J}_{\pm}|\alpha, \beta\rangle) = (\hat{J}_{\pm} \hat{J}_z \pm \hbar \hat{J}_{\pm})|\alpha, \beta\rangle = \hbar(\beta \pm 1) (\hat{J}_{\pm}|\alpha, \beta\rangle)$$

vemos que $(\hat{J}_{\pm}|\alpha, \beta\rangle)$ es también autoestado de \hat{J}_z , con autovalor $\hbar(\beta \pm 1)$. Análogamente

$$\hat{J}^2 (\hat{J}_{\pm}|\alpha, \beta\rangle) = \hat{J}_{\pm} \hat{J}^2 |\alpha, \beta\rangle = \hbar^2 \alpha (\hat{J}_{\pm}|\alpha, \beta\rangle) ,$$

lo que significa que \hat{J}_{\pm} no afecta el número cuántico α . Podemos resumir estas dos condiciones como

$$\hat{J}_{\pm}|\alpha, \beta\rangle = C_{\alpha\beta}^{\pm} |\alpha, \beta \pm 1\rangle , \quad (30)$$

donde $C_{\alpha\beta}^{\pm}$ es una constante de normalización.

A partir de estos resultados pueden inferirse varias conclusiones acerca de los autovalores α y β . Por ejemplo, como \hat{J}^2 es un operador definido positivo, es decir

$$\langle \alpha, \beta | \hat{J}^2 | \alpha, \beta \rangle = \hbar^2 \alpha = \|\hat{J}_x |\alpha, \beta\rangle\|^2 + \|\hat{J}_y |\alpha, \beta\rangle\|^2 + \|\hat{J}_z |\alpha, \beta\rangle\|^2 \geq 0 ,$$

debe cumplirse

$$\alpha \geq 0 .$$

Por otro lado,

$$\langle \alpha, \beta | (\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2) | \alpha, \beta \rangle = \hbar^2 (\alpha - \beta^2) = \|\hat{J}_x |\alpha, \beta\rangle\|^2 + \|\hat{J}_y |\alpha, \beta\rangle\|^2 \geq 0 ,$$

de donde concluimos que hay una cota superior para el valor absoluto de los autovalores de \hat{L}_z

$$\beta^2 \leq \alpha .$$

Entonces habrá un $\beta_{\text{máx}}$ para el cual $\hat{J}_+|\alpha, \beta_{\text{máx}}\rangle=0$, porque no puede seguir subiendo el valor de β . Esto significa que al aplicar $\hat{J}_- \hat{J}_+$ sobre $|\alpha, \beta_{\text{máx}}\rangle$ tendremos

$$0 = \hat{J}_- \hat{J}_+ |\alpha, \beta_{\text{máx}}\rangle = (\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 - \hbar \hat{J}_z) |\alpha, \beta_{\text{máx}}\rangle = \hbar^2 (\alpha - \beta_{\text{máx}}^2 - \beta_{\text{máx}}) |\alpha, \beta_{\text{máx}}\rangle ,$$

es decir

$$\alpha = \beta_{\text{máx}} (\beta_{\text{máx}} + 1) .$$

Un razonamiento similar nos conduce a que habrá una cota inferior $\beta_{\text{mín}}$, y de manera análoga, al aplicar \hat{J}_- sobre ese estado obtenemos el vector nulo; por lo tanto la aplicación de $\hat{J}_+ \hat{J}_-$ sobre $|\alpha, \beta_{\text{mín}}\rangle$ nos lleva a

$$\alpha = \beta_{\text{mín}} (\beta_{\text{mín}} - 1) .$$

^gO utilizando la convención de Gibbs-Doofenschmirtz, “eleva-inadorr” y “desciende-inadorr.”



Comparando con la expresión anterior, debe cumplirse

$$\beta_{\text{mín}} = -\beta_{\text{máx}} .$$

Si aplicamos sucesivamente \hat{J}_- a $|\alpha, \beta_{\text{máx}}\rangle$ en algún momento habremos llegado al mínimo valor $\beta_{\text{mín}}$; llamando n al número de veces que es necesaria esta operación, relacionamos ambos valores extremos

$$\beta_{\text{mín}} + n = \beta_{\text{máx}} .$$

Combinando las condiciones anteriores, concluimos que

$$\beta_{\text{máx}} = \frac{n}{2} \equiv j ,$$

donde j será entonces un número entero o semientero (no negativo, recuérdalo). Sintetizando,

$$\alpha = j(j+1) \quad \text{y} \quad \beta = m = -j, -j+1, \dots, j-1, j$$

y las ecuaciones de autovalores (adecuando la notación $|\alpha, \beta\rangle \rightarrow |j, m\rangle$)

$$\hat{J}^2 |j, m\rangle = \hbar^2 j(j+1) |j, m\rangle ; \quad \hat{J}_z |j, m\rangle = \hbar m |j, m\rangle , \quad -j \leq m \leq j \quad (\text{entero o semientero}).$$