CAPÍTULO 3

Operadores

3.1 OPERADORES

$\rightarrow \hat{D}\hat{x} = 1 + \hat{x}\hat{D}$ ↗ Derivada del producto. $\rightarrow \hat{D} = \frac{d}{dx}$

3.3 OPERADORES Y MECÁNICA CUÁNTICA

Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo unidimensional:

Funciones propias

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

Valores propios

Operador Hamiltoniano

Sistema conservativo: $V = f(x,y,z) \neq f(x,y,z,t)$

Función hamiltoniana mecanoclásica: $H = f(\vec{r},$ momentos conjugados$)$

* Para las coordenadas cartesianas x, y, z, los momentos conjugados son:

$$P_x = mV_x \quad , \quad P_y = mV_y \quad , \quad P_z = mV_z$$

Entonces la función hamiltoniana: $H = f(\vec{r}, \vec{p})$

$$H = T_x + V$$

$$H = \frac{1}{2}mv_x^2 + V$$

$$H = \frac{1}{2m}P_x^2 + V$$

$$H = \frac{P_x^2}{2m} + V = f(\vec{p}, V)$$

* cada coordenada cartesiana q se reemplaza por el operador multiplicación por dicha coordenada:

$$\hat{q} = q.$$

Operador momento lineal:

$$\hat{p}_q = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q} = \frac{i\hbar}{i^2}\frac{\partial}{\partial q} = -i\hbar\frac{\partial}{\partial q}$$

Operador correspondiente a las coordenadas:

$$\hat{x} = x. \qquad \hat{y} = y. \qquad \hat{z} = z.$$

Para p_x^2:

$$\hat{p}_x^2 = \left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\right)^2 = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\right)$$

$$= \frac{\hbar^2}{i^2}\frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

$$= -\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

Si la función energía potencial es $V(x) = ax^2$

$x \to x.$

$$\hat{V}(x) = ax^2.$$

Para cualquier función energía potencial:

$$\hat{V}(x) = V(x).$$

Expresión mecanoclásica para la energía cinética:

$$T = \frac{p_x^2}{2m}$$

Y su operador mecanocuántico:

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}$$

Hamiltoniano mecanocuántico:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V(x)$$

Propiedad Física B:

$$\hat{B} F_i = b_i F_i \qquad i = 1, 2, 3, \ldots$$

Valor propio: Medida de la propiedad B

Ecuación de valores propios:

$$\hat{H} \psi_i = E_i \psi_i$$

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

Sistema en un estado estacionario: Función de estado:

$$\Psi(x,t) = e^{-iEt/\hbar} \psi(x)$$

$$\hat{H} \Psi(x,t) = \hat{H} e^{-iEt/\hbar} \psi(x)$$

$$\hat{H} \Psi(x,t) = e^{-iEt/\hbar} \hat{H} \psi(x) = e^{-iEt/\hbar} [E \psi(x)]$$

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

Si es la energía porque es un valor propio

Determinando las funciones propias $g(x)$ del operador $\hat{P}_x$

$$\hat{P}_x g = k g$$

$$\frac{\hbar}{i} \frac{dg}{dx} = k g$$

$$\int_{g_0}^{g} \frac{dg}{g} = \int_0^x \frac{k i}{\hbar} dx$$

$$\ln\left(\frac{g}{g_0}\right) = \frac{k i}{\hbar} x$$

$$g = g_0 \exp\left(\frac{k i x}{\hbar}\right)$$

Si $k = k_r + k_i i$ → Siempre está acotado

$$g = g_0 \exp \frac{i k_r x}{\hbar} \exp\left(-\frac{k_i x}{\hbar}\right)$$

Cuando $k_i > 0$ y $x \to -\infty$

o

$k_i < 0$ y $x \to +\infty$ → g no es finita, así $k_i = 0$ ↓ $k = k_r$ ↓ Es un número real.

Y

$$-\infty < k < \infty$$

Entonces i asegura que los $\underbrace{\text{valores propios } k}_{\text{Mediciones del momentum}}$ sean reales

* Para una partícula libre (sin V):

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi = E\psi$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}E\psi = 0$$

→ Eq. característica

$$r^2 + \frac{2mE}{\hbar^2} = 0$$

$$r = \pm\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} i$$

$$\psi = c_1 e^{i(2mE)^{1/2}x/\hbar} + c_2 e^{-i(2mE)^{1/2}x/\hbar}$$

Comparando con las funciones propias g de $\hat{p}_x g = kg$:

$$g = g_0 \exp\left(\frac{ikx}{\hbar}\right)$$

Con $c_1 e^{i(2mE)^{1/2}x/\hbar}$

$$k = (2mE)^{1/2}$$

↓

Mov. hacia $+x$

Con $c_2 e^{-i(2mE)^{1/2}x/\hbar}$

$$k = -\sqrt{2mE}$$

↓

Mov. hacia $-x$

* Para una partícula en una caja:

$$\Psi(x,t) = e^{-iEt/\hbar} \left(\frac{2}{l}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right)$$

con $E = \dfrac{n^2 h^2}{8ml^2}$

¿Es $\Psi(x,t)$ una función propia de $\hat{p}_x$? → Tiene un p_x definido?

$$\hat{p}_x \Psi = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\left[e^{-iEt/\hbar}\left(\frac{2}{l}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right)\right]$$

$$\hat{p}_x \Psi = \frac{\hbar}{i} e^{-iEt/\hbar}\left(\frac{2}{l}\right)^{1/2}\left(\frac{n\pi}{l}\right)\cos\left(\frac{n\pi x}{l}\right)$$

Entonces no es posible ya que

$$\hat{p}_x \Psi = (cte)\Psi$$

Así: Ψ <u>no</u> es función propia de $\hat{p}_x$

¿Son Ψ propias de $\hat{p}_x^2$?

$$\hat{p}_x^2 \Psi = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}\left[e^{-iEt/\hbar}\left(\frac{2}{l}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right)\right]$$

$$\hat{p}_x^2 \Psi = +\hbar^2 e^{-iEt/\hbar}\left(\frac{2}{l}\right)^{1/2}\left(\frac{n\pi}{l}\right)^2 \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right)$$

$$\hat{p}_x^2 \Psi = \left(\frac{\hbar n\pi}{l}\right)^2 \Psi \qquad \rightarrow \left(\frac{\hbar n \pi}{l}\right)^2 = \frac{h^2 n^2}{4l^2}$$

$$\hat{p}_x = \frac{h^2 n^2}{4l^2}$$

Dentro de la caja: $\hat{H} = \hat{T} + \cancel{\hat{V}}^{\,0} = \hat{T} = \dfrac{\hat{p}_x^2}{2m}$

De la ec de Schrodinger:

$$\hat{p}_x^2 \Psi = 2mE\Psi$$

$$\hat{p}_x^2 \Psi = 2m\left(\frac{n^2 h^2}{8ml^2}\right)\Psi = \frac{n^2 h^2}{4l^2}\Psi$$

El único valor posible de $p_x^2 = \frac{n^2h^2}{4l^2}$

Sugiere que:

$$p_x = \frac{nh}{2l} \quad \text{o} \quad p_x = -\frac{nh}{2l}$$

$\downarrow$ hacia la derecha — $\downarrow$ hacia la izq.

Son probabilidades muy elevadas

EJEMPLO

a) Posibles valores de E para $\psi = \left(\frac{30}{l^5}\right)^{1/2} x(1-x)$?

$$0 \leq x \leq l$$

No es de las funciones propias: $\psi = \left(\frac{2}{l}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right)$

$\downarrow$

No es posible predecir de $E = \frac{n^2h^2}{8ml^2}$ con $n = 1, 2, 3, \ldots$ tomará este estado no estacionario.

b) Posibles valores de E para $\psi = \left(\frac{2}{l}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{3\pi x}{l}\right)$

Si es una función propia de $\psi = \left(\frac{2}{l}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right)$

con $n = 3$

$\downarrow$

Con valor propio:

$$E = \frac{n^2h^2}{8ml^2} = \frac{9h^2}{8ml^2}$$

3.4 LA ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER TRIDIMENSIONAL PARA UN SISTEMA DE VARIAS PARTÍCULAS

Ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo: $\rightarrow \Psi(\vec{r}, t)$:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi$$

Eq. de Schrödinger independiente del tiempo: $\rightarrow \psi(\vec{r})$

Suponiendo que $V = f(\vec{r}) \neq f(t)$ y aplicando el método de separación de variables

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

Hamiltoniano mecanoclásico:

$$H = T + V = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + V(x, y, z)$$

Introduciendo los operadores mecano.cuánticos:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + V(\vec{r})$$

$$\boxed{\hat{p}_d^2 = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial d^2} \quad d: \text{Dimensión}}$$

Eq Schrödinger independiente del tiempo para un partícula en 3D:

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V\psi = E\psi$$

* Para un sistema de n partículas:

Energía cinética: $T = \sum_{i=1} \frac{1}{2m_i}(p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2)$

Operador energía cinética es:

$$\hat{T} = -\sum_{i=1} \frac{\hbar^2}{2m_i}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}\right)$$

$$\hat{T} = -\sum_{i=1}^{n} \frac{\hbar^2}{2m_i}\nabla_i^2$$

La energía potencial depende de las 3n coordenadas:

$$V = V(x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n)$$

Operador Hamiltoniano:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^{n} \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + V(x_1, \dots, z_n)$$

Ec Schrodinger independiente del tiempo es:

$$\left[-\sum_{i=1}^{n} \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + V(x_1, \dots, z_n)\right] \psi = E\psi$$ → Ec. diferencial lineal en derivadas parciales

$$\psi = \psi(x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n)$$

* Para un sistema de dos partículas donde:

$$\to V = \frac{c}{\text{distancia entre las partículas}}$$

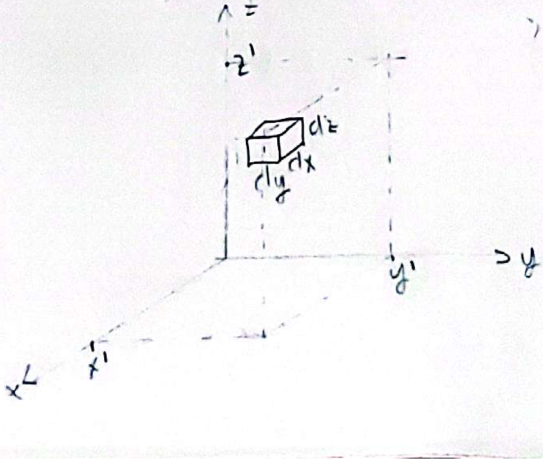
$$V = \frac{c}{\left[(x_1-x_2)^2 + (y_1-y_2)^2 + (z_1-z_2)^2\right]^{1/2}}$$

$$\to \psi = \psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)$$

Y la ec de Schrodinger independiente del tiempo es

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_1}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2}\right) - \frac{\hbar^2}{2m_2}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2}\right) + \frac{c}{\left[(x_1-x_2)^2 + (y_1-y_2)^2 + (z_1-z_2)^2\right]^{1/2}}\right]\psi = E\psi$$

* Postulado de Born para una partícula en 3D:



La probabilidad de encontrar una partícula entre x' y $x'+dx$, y' y $y'+\Delta y$, z' y $z'+z'\Delta z$ en el instante t:

$$|\Psi(x', y', z', t)|^2 dx\,dy\,dz$$

Condición de normalización:

$$\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x,y,z)|^2 dx\,dy\,dz = 1$$

Para un sistema de n partículas la probabilidad de en el tiempo t encontrar las n partículas simultaneamente en las cajas ubicadas en $(x_1', y_1', z_1'), \ldots, (x_n', y_n', z_n')$ y de aristas $dx_1, dy_1, dz_1, \ldots, dx_n, dy_n, dz_n$ es:

$$|\Psi(x_1', y_1', z_1', \ldots, x_n', y_n', z_n')|^2 dx_1 dy_1 dz_1 \ldots dx_n dy_n dz_n$$

Y la condición de normalización es:

$$\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\cdots\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2 dx_1 dy_1 dz_1 \ldots dx_n dy_n dz_n = 1$$

Usando notación de mecánica cuántica:

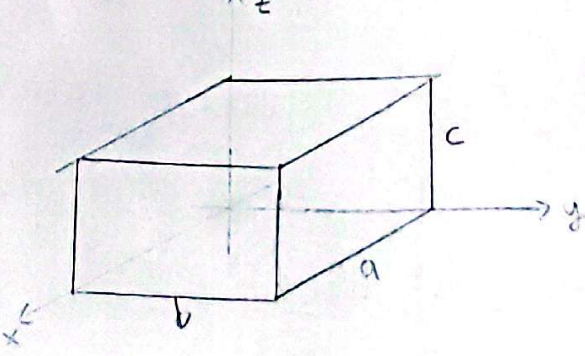
$$\int |\Psi|^2 d\tau = 1$$

Para un estado estacionario: $|\Psi|^2 = |\psi|^2$

$$\int |\psi|^2 d\tau = 1$$

3.5 LA PARTÍCULA EN UNA CAJA TRIDIMENSIONAL

En el interior de la caja $V=0$, afuera $V\to\infty$:



$$V(x,y,z) = 0 \text{ en } \begin{cases} 0<x<a \\ 0<y<b \\ 0<z<c \end{cases}$$

$V\to\infty$ en el resto

Como la probabilidad de que la partícula tenga $E=\infty$ es cero $\cdot$ ψ fuera de la caja $\psi = 0$

Dentro de la caja $V=0$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + \cancel{V}^{0} = E\psi$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right) = E\psi$$

Suponiendo que la solución:

$\psi(x,y,z) = F(x)g(h)h(z)$ ← Método de separación de variables

$$\rightarrow \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} = F''(x)g(y)h(z) \quad \rightarrow \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} = F(x)g''(y)h(z)$$

$$\rightarrow \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} = F(x)g(y)h''(z)$$

Así:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}F''gh - \frac{\hbar^2}{2m}Fg''h - \frac{\hbar^2}{2m}Fgh'' - EFgh = 0$$

Dividiendo entre Fgh:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{F''}{F} - \frac{\hbar^2}{2m}\frac{g''}{g} - \frac{\hbar^2}{2m}\frac{h''}{h} - E = 0$$

$$\rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{F''}{F} = \frac{\hbar^2}{2m}\frac{g''}{g} + \frac{\hbar^2}{2m}\frac{h''}{h} + E \quad \rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{g''}{g} = \frac{\hbar^2}{2m}\frac{F''}{F} + \frac{\hbar^2}{2m}\frac{h''}{h} + E$$

$$\rightarrow \frac{\hbar^2}{2m}\frac{h''}{h} = \frac{\hbar^2}{2m}\frac{F''}{F} + \frac{\hbar^2}{2m}\frac{g''}{g} + E$$

Si: $E_x = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{F''}{F} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{F''(x)}{F(x)}$

$\rightarrow E_x \neq \text{fun}(y,z)$

Además: $E_x = \frac{\hbar^2}{2m}\frac{g''(y)}{g(y)} + \frac{\hbar^2}{2m}\frac{h''(z)}{h(z)} + E$

Entonces $E_x \neq func(x)$

Así: $E_x \neq func(\vec{r})$

$\Downarrow$

E_x es cte.

Debido a la forma simétrica de la ec. de Schrödinger:

$\rightarrow E_y = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{g''(y)}{g(y)}$

$\Downarrow$

$E_y \neq func(\vec{r})$

$\Downarrow$

E_y es constante

$\rightarrow E_z = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{h''(z)}{h(z)}$

$\Downarrow$

$E_z \neq func(\vec{r})$

$\Downarrow$

E_z es cte.

De este modo:

$$E_x + E_y + E_z - E = 0$$

$$E_x + E_y + E_z = E$$

$$\rightarrow E_x = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{F''(x)}{F(x)}$$

$$\frac{2m}{\hbar^2}F(x)E_x = -F''(x)$$

$$\frac{d^2}{dx^2}F(x) + \frac{2m}{\hbar^2}E_x F(x) = 0$$

$$\rightarrow \frac{d^2}{dy^2}g(y) + \frac{2m}{\hbar^2}E_y g(y) = 0 \qquad \rightarrow \frac{d^2}{d^2z}h(z) + \frac{2m}{\hbar^2}E_z h(z) = 0$$

Condiciones límite para la ec de x:

Fuera de la caja $\psi = 0$

$\downarrow$

Por continuidad: $\psi(x=0, y, z) = 0 \rightarrow F(0) = 0$

$\psi(x=a, y, z) = 0 \rightarrow F(a) = 0$

La ec. es similar a una caja unidimensional con $l = a$:

$$\rightarrow F(x) = \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{a}\right) \quad \rightarrow E_x = \frac{n_x^2 h^2}{8ma^2} \quad \rightarrow n_x = 1, 2, 3, \ldots$$

Y para las ecs de y y z.

$$\rightarrow g(y) = \left(\frac{2}{b}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n_y \pi y}{b}\right) \quad \rightarrow E_y = \frac{n_y^2 h^2}{8mb^2} \quad \rightarrow n_y = 1, 2, 3, \ldots$$

$$\rightarrow h(z) = \left(\frac{2}{c}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n_z \pi z}{c}\right) \quad \rightarrow E_z = \frac{n_z^2 h^2}{8mc^2} \quad \rightarrow n_z = 1, 2, 3, \ldots$$

La energía (valor propio) es:

$$E = E_x + E_y + E_z$$

$$E = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2}\right)$$

La función de onda dentro de la caja

$$\psi(x, y, z) = F(x)\, g(y)\, h(z)$$

$$\psi(x, y, z) = \left(\frac{8}{abc}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{b}\right) \sin\left(\frac{n_z \pi z}{c}\right)$$

Los números cuánticos son independientes

n_x, n_y, n_z

Los factores dependientes de x, y, z están normalizados:

$$\rightarrow \int_0^a |F(x)|^2 dx = 1 \quad \rightarrow \int_0^b |g(y)|^2 dy = 1$$

$$\rightarrow \int_0^c |h(z)|^2 dz = 1$$

La función de onda ψ también está normalizada

$$\rightarrow \int_0^a \int_0^b \int_0^c |\psi|^2 dx\, dy\, dz = \int_0^a |F(x)|^2 dx \int_0^b |g(y)|^2 dy \int_0^c |h(z)|^2 dz$$

$$= 1$$

$$\rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dx\, dy\, dz = 1$$

De:

$$\psi = \left(\frac{8}{abc}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{b}\right) \sin\left(\frac{n_z \pi z}{c}\right)$$

$$[\psi] = m^{-3/2}$$
metro

y la probabilidad debe ser adimensional.

$$[|\psi|^2 dx\,dy\,dz] = (m^{-3/2})^2 (m^3)$$
$$= 1$$

Para un cubo: $a=b=c$.

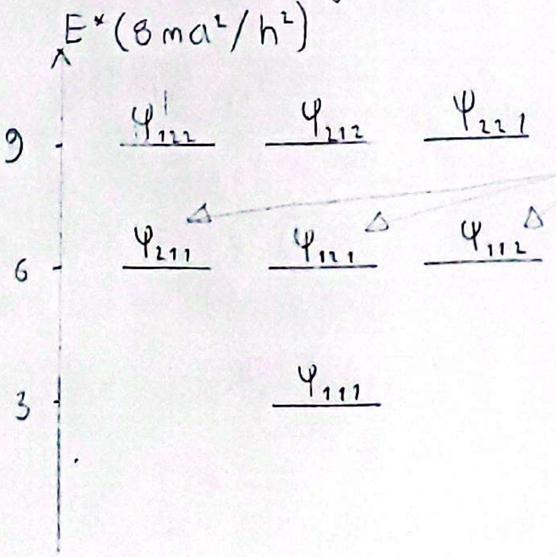
$$E = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2}\right)$$

$$E = \frac{h^2}{8ma^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

Tabulando algunas de las energías permitidas:

n_x, n_y, n_z	1,1,1	2,1,1	1,2,1	1,1,2	1,2,2	2,1,2	2,2,1
$E^*(8ma^2/h^2)$	3	6	6	6	9	9	9

Niveles de menor energía en una caja cúbica:



$\psi_{211} \neq \psi_{121} \neq \psi_{112}$

↓

Estados diferentes

Misma E

↓

Valor propio E degenerado

↓

El segundo nivel de energía más bajo de la partícula está triplemente degenerado

3.6 DEGENERACIÓN

Para $\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_n$ independientes con la misma energía:

-> W Energía del nivel degenerado.

$$\rightarrow \hat{H}\psi_1 = W\psi_1 \quad \rightarrow \hat{H}\psi_2 = W\psi_2 \quad \ldots \quad \rightarrow \hat{H}\psi_n = W\psi_n$$

Combinación lineal de las funciones:

$$\phi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \ldots c_n\psi_n$$

ϕ es una función propia del Hamiltoniano con valor propio W:

$$\hat{H}\phi = W\phi$$

Como $\hat{H}$ es un operador lineal:

$$\hat{H}(c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \ldots + c_n\psi_n) = c_1\hat{H}\psi_1 + c_2\hat{H}\psi_2 + \ldots + c_n\hat{H}\psi_n$$

$$= c_1(W\psi_1) + c_2(W\psi_2) + \ldots + c_n(W\psi_n)$$

$$= W(c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \ldots + c_n\psi_n)$$

$$\hat{H}\phi = W\phi \checkmark$$

* Ejm: Para la partícula en una caja cúbica: los valores propios (energía) son los mismos, está degenerada: con:

$$E = \frac{h^2}{8ma^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \qquad \text{para } \psi_{121}, \psi_{211}, \psi_{112}.$$

$$E = \frac{h^2}{8ma^2}(1^2 + 2^2 + 1^2)$$

$$\rightarrow \hat{H}\psi_{121} = E\psi_{121}$$

$$\rightarrow \hat{H}\psi_{211} = E\psi_{211}$$

$$E = \frac{6h^2}{8ma^2} \qquad \rightarrow \hat{H}\psi_{112} = E\psi_{112}$$

La combinación lineal $\phi = c_1\psi_{121} + c_2\psi_{211} + c_3\psi_{112}$ es función propia del hamiltoniano.

$$\hat{H}\phi = E(c_1\psi_{121} + c_2\psi_{211} + c_3\psi_{112})$$

$$\hat{H}\phi = E\phi$$

* Ejm de funciones que no son linealmente independientes:

$\to F_1 = 3x \quad \to F_2 = 5x^2 - x \quad y \to F_3 = x^2$

Ya que:

$$F_2 = 5F_3 - \frac{1}{3}F_1$$

*Ejm: de funciones linealmente independientes:

$\to g_1 = 1 \quad \to g_2 = x \quad \to g_3 = x^2$

Ya que solamente admite el caso para que:

$$g_3 = 0g_1 + 0g_2$$

*Las funciones de onda para una partícula libre unidimensional:

$$\psi = C_1 e^{i(2mE)^{1/2}x/\hbar} + C_2 e^{-i(2mE)^{1/2}x/\hbar}$$

Funciones de onda linealmente independientes con el mismo valor E:

$\to \psi_1 = C_1 e^{i(2mE)^{1/2}x/\hbar} \quad \to \psi_2 = C_2 e^{-i(2mE)^{1/2}x/\hbar}$

Entonces cada valor propio de energía E, menos E = 0, está doblemente degenerado

$\downarrow$

Grado de degeneración = 2

Ya que para E = 0:

$\to \psi_1 = C_1 \quad \to \psi_2 = C_2$

$\to \psi_1 = \left(\frac{C_1}{C_2}\right)\psi_2 \to$ No son funciones linealmente independientes

3.7 VALORES MEDIOS

* Para un sistema cuyo estado es $\Psi(\vec{r},t)$ con la propiedad B

Tomando un gran número de sistemas idénticos no interactuantes, c/u en el mismo estado Ψ, el valor medio de B es:

$$\langle B\rangle = \frac{1}{N}\sum_b n_b\, b$$

N: # de sistemas

n_b: # de veces que se observa el valor b

$$\langle B\rangle = \sum_b \left(\frac{n_b}{N}\right) b$$

Como N es muy grande, la probabilidad de observar el valor propio b es:

$$\rightarrow P_b = \frac{n_b}{N}$$

Así:

$$\rightarrow \langle B\rangle = \sum_b P_b\, b$$

* Para un sistema unidimensional de una sola partícula en el estado $\Psi(x,t)$:

Probabilidad de observar una partícula entre x y x+dx es:

$$|\Psi|^2 dx$$ ← x toma un rango continuo de valores

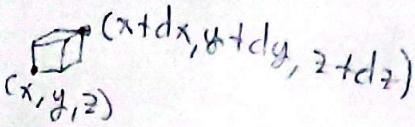
Probabilidades infinitesimales

Entonces:

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

Escaneado con CamScanner

*Para una partícula en 3D, la probabilidad de encontrarla en:



es:

$$|\Psi(x,y,z,t)|^2 dx\,dy\,dz$$

$$\to \langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty}\left[\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}|\Psi(\vec{r},t)|^2 dy\,dz\right] x\,dx$$

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}|\Psi(\vec{r},t)|^2 x\,dx\,dy\,dz$$

*Valor medio de cualquier propiedad física $B(x,y,z)$ ← Función solo de las coordenadas de la partícula ↓ Por ej.: $V(x,y,z)$

$$\langle B(x,y,z) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} B(x,y,z)\,|\Psi(x,y,z,t)|^2 dx\,dy\,dz$$

$$\langle B \rangle = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\Psi^* B\,\Psi\,dx\,dy\,dz$$

En general: $B = B(x,y,z,P_x,P_y,P_z)$

Tomando $\hat{B}$ como el operador mecánico cuántico de la propiedad B:

$$\langle B \rangle = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\Psi^* \hat{B}\left(x,y,z,\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x},\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial y},\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial z}\right)\Psi\,dx\,dy\,dz$$

$$\langle B \rangle = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\Psi^* \hat{B}\,\Psi\,dx\,dy\,dz$$

Para n partículas:

$$\boxed{\langle B \rangle = \int \Psi^* \hat{B}\,\Psi\,d\tau}$$

$\to d\tau = dx_1\,dy_1\,dz_1 \ldots dx_n\,dy_n\,dz_n$

Rango de variación completo de las 3n coordenadas

Como $\Psi^* \Psi$ es la densidad de probabilidad:

$$1 = \int \Psi^* \Psi \, d\tau$$

Ψ debe estar normalizada así como:

$$1 = \sum_b P_b = \sum_b \frac{n_b}{N}$$

$\rightarrow \hat{B} \Psi \Psi^* \neq \Psi^* \hat{B} \Psi$

$\rightarrow \Psi^* \Psi \hat{B} \neq \Psi^* \hat{B} \Psi$

Si $\hat{B} = \hat{B}(x, y, z)$:

$\rightarrow \hat{B} \Psi \Psi^* = \Psi^* \hat{B} \Psi$

$\rightarrow \Psi^* \Psi \hat{B} = \Psi^* \hat{B} \Psi$

Estado estacionario

$\rightarrow \Psi^* \Psi = |\psi|^2 = \psi^* \psi$

$|\Psi|^2 = |\psi|^2 = \psi^* \psi$

$\rightarrow \psi = \psi(\vec{r})$

$\Rightarrow \Psi = \Psi(\vec{r}, t)$

Para un estado estacionario:

$$\Psi^* \hat{B} \Psi = \left(e^{iEt/\hbar} \psi^*\right) \hat{B} \left(e^{-iEt/\hbar} \psi\right)$$

Como $\hat{B}$ no tiene derivadas temporales:

$$\Psi^* \hat{B} \Psi = \psi^* \hat{B} \psi$$

Por lo tanto:

$$\langle B \rangle = \int \psi^* \hat{B} \psi \, d\tau$$

$$\text{si } \hat{B} \neq f(t)$$

$$\Downarrow$$

$$\langle B \rangle \neq g(t)$$

Si Ψ es una función propia de $\hat{B}$

$$\rightarrow \hat{B} \Psi = k \Psi$$

$$\rightarrow \langle B \rangle = \int \Psi^* B \Psi \, d\tau = \int \Psi^* k \Psi \, d\tau = k \int \Psi^* \Psi \, d\tau = k$$

Es el único valor propio que se encuentra si se mide B

Es un valor propio cte

Además:

$$\langle B+C\rangle = \int \Psi^* (\hat{B}+\hat{C})\Psi \, d\tau$$

Por la propiedad de linealidad de los operadores

$$\langle B+C\rangle = \int \Psi^* \hat{B}\Psi \, d\tau + \int \Psi^* \hat{C}\Psi \, d\tau$$

$$\langle B+C\rangle = \langle B\rangle + \langle C\rangle$$

Pero:

$$\langle BC\rangle = \int \Psi^* (\widehat{BC})\Psi \, d\tau$$

$$\langle BC\rangle \neq \langle B\rangle\langle C\rangle$$

Valor esperado = Valor medio

EJEMPLO

$\langle x\rangle = ?$

$\langle p_x\rangle = ?$

Para una partícula en una caja tridimensional en el estado estacionario fundamental: $n_x = 1, n_y = 1, n_z = 1$

Para una partícula en 3D. en una caja:

$\rightarrow \Psi = Fgh$

$\rightarrow F = \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{a}\right)$

$\rightarrow g = \left(\frac{2}{b}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n_y \pi y}{b}\right)$

$\rightarrow h = \left(\frac{2}{c}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n_z \pi z}{c}\right)$

Funcion de onda estacionaria:

$$\Psi = F(x)\, g(x)\, h(z)$$

$$\rightarrow \langle x\rangle = \int \Psi^* \hat{x} \Psi \, d\tau = \int_0^a\int_0^b\int_0^c F^* g^* h^* \, x \, Fgh \, dx\,dy\,dz$$

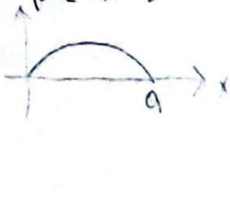
$$\langle x\rangle = \int_0^a x|F(x)|^2 dx \int_0^b |g(y)|^2 dy \int_0^c |h(z)|^2 dz$$

Como fuera de la caja $\Psi = 0$

$$\langle x\rangle = \int_0^a x|F(x)|^2 dx \,(1)(1)$$

Funciones normalizadas

Para el estado fundamental $n_x = 1$



$$\langle x\rangle = \int_0^a x \left(\frac{2}{a}\right) \sin^2\left(\frac{\pi x}{a}\right) dx$$

$$\langle x\rangle = \frac{2}{a}\int_0^a x \sin^2\left(\frac{\pi x}{a}\right) dx$$

$\rightarrow u = x \qquad v = \left(\frac{a}{\pi}\right)\left(\frac{\pi x}{2a} - \frac{1}{4}\sin\left(\frac{2\pi x}{a}\right)\right)$

$du = dx \qquad dv = \sin^2\left(\frac{\pi x}{a}\right) dx$

$$\langle x\rangle = \frac{2}{a}\left\{\frac{ax}{\pi}\left[\frac{\pi x}{2a}-\frac{1}{4}\sin\left(\frac{2\pi x}{a}\right)\right]\Big|_0^a-\int_0^a\frac{a}{\pi}\left[\frac{\pi x}{2a}-\frac{1}{4}\sin\left(\frac{2\pi x}{a}\right)\right]dx\right\}$$

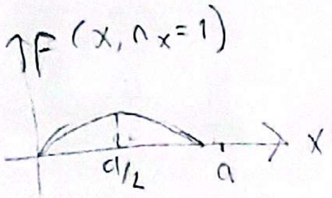
$$\langle x\rangle = \frac{2}{a}\left\{\left[\frac{x^2}{2}-\cancel{\frac{x}{4}\sin\left(\frac{2\pi x}{a}\right)}\right]\Big|_0^a-\int_0^a\frac{x}{2}\,dx+\frac{1}{4}\int_0^a\sin\left(\frac{2\pi x}{a}\right)dx\right\}$$

$$\langle x\rangle = \frac{2}{a}\left\{\frac{a^2}{2}-\frac{x^2}{4}\Big|_0^a+\frac{1}{4}\left(\frac{a}{2\pi}\right)\left(-\cos\left(\frac{2\pi x}{a}\right)\right)\Big|_0^a\right\}$$

$$\langle x\rangle = \frac{2}{a}\left\{\frac{a^2}{2}-\frac{a^2}{4}-\cancel{\frac{a}{8\pi}\cos\left(\frac{2\pi x}{a}\right)\Big|_0^a}\right\}$$

$$\langle x\rangle = \frac{2}{a}\left\{\frac{a^2}{4}\right\} =$$

$$\langle x\rangle = \frac{a}{2}\ \checkmark$$



$$\rightarrow \langle p_x\rangle = \int \psi^*\hat{p}_x\psi\,d\tau = \int_0^c\int_0^b\int_0^a f^*g^*h^*\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}[f g h]\,dx\,dy\,dz$$

$$\langle p_x\rangle = \frac{\hbar}{i}\int_0^a f^*f'\,dx\,\underbrace{\int_0^b|g(y)|^2dy}_{\rightarrow 1}\,\underbrace{\int_0^c|h(z)|^2dz}_{\rightarrow 1}$$

$$\langle p_x\rangle = \frac{\hbar}{i}\int_0^a f f'\,dx$$

$$\rightarrow \int f f'\,dx = f^2-\int f f'\,dx + cte$$

$$2\int f f'\,dx = f^2 + cte$$

$$\int f f'\,dx = \frac{f^2}{2} + cte$$

$\rightarrow u = f$ $\qquad \rightarrow dv = f'\,dx$

$du = f'\,dx$ $\qquad v = f$

$$\langle p_x\rangle = \frac{\hbar}{i}\left[\frac{f^2}{2}\Big|_0^a\right]$$

$$\langle p_x\rangle = \frac{\hbar}{2i}\left(\frac{2}{a}\right)\underbrace{\sin^2\left(\frac{n_x\pi}{a}x\right)\Big|_0^a}_{\rightarrow 0}$$

$\langle p_x\rangle = 0$ ← Es igualmente probable que la partícula se mueva a la derecha o izquierda

3.8 CONDICIONES PARA QUE UNA FUNCIÓN DE ONDA SEA ACEPTABLE

Condición de normalización:

$$1 = \int |N\psi|^2 d\tau = |N|^2 \int |\psi|^2 d\tau$$

N: cte de normalización

$$|N| = \frac{1}{\left(\int |\psi|^2 d\tau\right)^{1/2}}$$

Si no hay partículas presentes:

$\downarrow$

ψ se anula en todos partes: $\int |\psi|^2 d\tau = 0$

Si $\int |\psi|^2 d\tau \to \infty$:

$|N| = 0$

$\downarrow$

ψ no puede normalizarse

Si $\int |\psi|^2 d\tau$ es finita: ψ es cuadráticamente integrable:

$\downarrow$

ψ es normalizable

Estado enlazante:

$$\psi(x \to \infty \text{ y } x \to -\infty) = 0$$

Estado no enlazante:

$$\psi(x \to \infty \text{ o } x \to -\infty) \neq 0 \to \int |\psi|^2 d\tau \to \infty$$

$\downarrow$

ψ no es normalizable.

Ejm: Partícula en un pozo rectangular:

$E < V_0 \Rightarrow$ Estados enlazantes

$E > V_0 \Rightarrow$ Estados no enlazantes $\to$ ψ no es cuadráticamente integrable

Para una partícula en una caja de paredes infinitas:

$E < V_0 \Rightarrow$ Todos los estados son enlazantes

Para una partícula libre:

$V_0 = 0 \rightarrow E > V_0$: Todos los estados son no enlazantes

ψ debe ser monovaluada: $\Rightarrow$ $\psi^* \psi$ es tambien monovaluados

para asegurar

$\Uparrow$

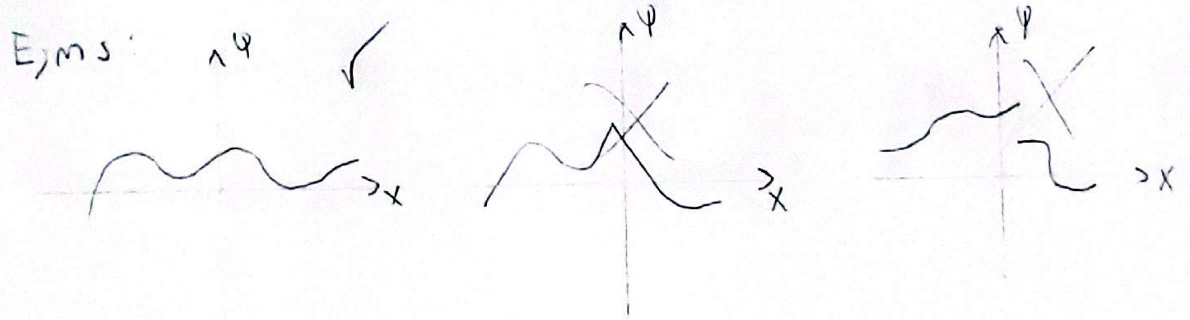
Es una probabilidad

Ejm: $\psi(q) = [-1, +1, i] \rightarrow$ multievaluada

Pero:
$$\left.\begin{aligned} \psi(q)^* \psi(q) &= (-1)(-1) = 1 \\ &= (1)(1) = 1 \\ &= (i)(-i) = 1 \end{aligned}\right\} \psi^* \psi \text{ si es monoevaluada}$$

Todas las derivadas parciales $\frac{\partial \psi}{\partial x}, \frac{\partial \psi}{\partial y}, \frac{\partial \psi}{\partial z}$ deben ser continuas.

Ejms:



Ejm Partícula en una caja:

Fuera de la caja: $\rightarrow \psi = 0$

$$\rightarrow \frac{\partial \psi}{\partial x} = 0$$

Entre las paredes:

$$\rightarrow \psi = \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$$

$n = 1, 2, 3, \dots$

$$\rightarrow \frac{\partial \psi}{\partial x} = \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2}\left(\frac{n\pi}{a}\right)\cos\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$$

En las paredes:

$$\rightarrow \psi|_0 = \psi|_a = 0$$

$$\rightarrow \left.\frac{\partial \psi}{\partial x}\right|_0 = \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2}\left(\frac{n\pi}{a}\right) \neq 0$$

$$\rightarrow \left.\frac{\partial \psi}{\partial x}\right|_a = \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2}\left(\frac{n\pi}{a}\right)(-1)^n \neq 0$$

$\cos(n\pi)$

$n\ 1 \rightarrow -1$

$n\ 2 \rightarrow 1$

Así: ψ' es discontinua

$\underbrace{V_0 = 0 \to V_0 \to \infty}$

Ejm
Para una caja con paredes de altura finita:

Una exigencia es: $\psi|_{x\to 0^+} = \psi|_{x\to 0^-}$ $\quad \psi'|_{x\to 0^-} = \psi'|_{x\to 0^+}$

$\psi|_{x\to a^+} = \psi|_{x\to a^-}$ $\quad \psi'|_{x\to a^-} = \psi'|_{x\to a^+}$

Cuando la energía potencial $V_0 > E$: $\psi(x\to\infty \text{ o } x\to -\infty) = 0$

$\downarrow$

Los estados son enlazantes

Cuando la energía potencila $V_0 < E$: $\psi(x\to\infty \text{ o } x\to -\infty) \to \infty$

$\downarrow$

Los estados son no enlazantes

4.2 EL OSCILADOR ARMÓNICO UNIDIMENSIONAL

Tratamiento mecanoclásico

Una partícula puntual de masa m atraída hacia el origen por una fuerza proporcional al desplazamiento:

$$F_x = -Kx$$

Segunda ley de Newton:

$$-Kx = m\frac{d^2x}{dt^2}$$

La solución es:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{K}{m}x = 0$$

$$r^2 + \frac{K}{m} = 0$$

$$r = 0 \pm i\sqrt{\frac{K}{m}} = 0 \pm \omega i$$

$\to x = (C_1 \sin\omega t + C_2\cos\omega t)e^{0t}$

$$x = \frac{C_1 \cos b \sin\omega t}{\cos b} + \frac{C_2 \sin b \cos\omega t}{\sin b}$$

Si: $A = \dfrac{C_1}{\cos b} = \dfrac{C_2}{\sin b}$