Apuntes de Química Cuántica I: Operadores

Álgebra de Operadores

Un **operador** es una regla de transformación que se aplica sobre una función; es decir, es una instrucción para efectuar una operación matemática sobre una función con el fin de transformarla en otra. El símbolo $\wedge$ indica que se trata de un operador.

Ejemplos:

1) $\frac{d}{d_x} f(x)$ El operador es: $\frac{d}{d_x}$ y el operando: $f(x)$

2) $x \circ (x)$ X es un operador que nos indica que hemos de multiplicar $f(x)$ por X.

3) $\frac{\hat{d}}{dx}\left(x^2 + e^{3x}\right) = 2x + 3e^{3x}$

4) $\hat{RC} = \left(x^2 + e^{3x}\right) = \sqrt{\left(2x + 3e^{3x}\right)}$

5) $\hat{O} = \hat{O}_1 \bullet \hat{O}_2$ Primero haremos la operación O_2, después la O_1 sobre el resultado:

$\hat{O}_2 = \frac{d}{d_x}$, $\hat{O}_1 = x$, $f(x) = x^2$;

$\hat{O}_1 \hat{O}_2 f(x) = x \frac{d}{d_x} x^2 = 2x^2$; $\hat{O}_2 \hat{O}_1 f(x) = \frac{d}{d_x}\, x\, x^2 = 3x^2$

$\hat{O}_1 \hat{O}_2 f(x) \neq \hat{O}_2 \hat{O}_1 f(x) \Rightarrow$ No conmutativa

Operadores Idénticos:

Dos operadores son idénticos, si al aplicarlos sobre la misma función se obtiene una misma función:

$$\left.\begin{array}{l} \hat{A}\, f(x) \\ \\ \hat{B}\, f(x) \end{array}\right\} \Longrightarrow G(x)$$

Operador Unitario: $\hat{1}$ Es aquel que al aplicarlo sobre una función $f(x)$ la convierte en la misma función. $\hat{1} \bullet f(x) = f(x)$

Operador Nulo: $\hat{O}$ Verifica que al aplicarlo sobre una función cualquiera $f(x)$, la anula. $\hat{O} \bullet f(x) = 0$

Operador Inverso: A^{-1} Llamamos operador inverso de un operador $\hat{A}$ a cualquiera $\hat{A}^{-1}$ cuando $\hat{A}\,\hat{A}^{-1} = \hat{1}$ (operador unitario)
Así, en cierto modo queda definida la división (multiplicar por el operador inverso)

Operadores Multiplicativos: Al multiplicar una función por una constante u otra función se obtiene una nueva función.
Pe.: $2 \cdot \pi \cdot f(x) = g(x)$; $x \cdot f(x) = k(x)$

Composición de Operadores:

$(\hat{A} \cdot \hat{B})\, f(x) = \hat{A}\,[\hat{B}\, f(x)]$

Suma de Operadores:

Por definición la suma es $\hat{C} = \hat{A} + \hat{B}$

$(\hat{A} + \hat{B})\, f(x) = \hat{A}\, f(x) + \hat{B}\, f(x)$

Propiedades Conmutativa y Asociativa: $(\hat{\alpha} + \hat{\beta})\,\omega = \hat{\alpha}\,\omega + \hat{\beta}\,\omega$ Es conmutativa.

$$\left.\begin{array}{l} (\hat{\alpha} + \hat{\beta})\,\omega = \hat{\alpha}\,\omega + \hat{\beta}\,\omega \\ \\ (\hat{\beta} + \hat{\alpha})\,\omega = \hat{\beta}\,\omega + \hat{\alpha}\,\omega \end{array}\right\} \Rightarrow (\hat{\alpha} + \hat{\beta})\,\omega = (\hat{\beta} + \hat{\alpha})\,\omega$$

Producto de Operadores:

$$\hat{A} \bullet \hat{B} = \left\{ x \left[\frac{d}{d_x} f(x) \right] \right\}$$

Por ejemplo: $\left(\frac{d}{d_x}\right)^2 = \frac{d}{d_x}\,\frac{d}{d_x} = \left(\frac{d^2}{d_x{}^2}\right)$

Propiedad Conmutativa:
No tiene porqué cumplirse la propiedad conmutativa, aunque en algunos casos sí lo hace.

Por ejemplo: $\hat{3}\ \frac{\hat{d}}{d_x} f(x) = \frac{\hat{d}}{d_x}\ \hat{3}\ f(x)$ ¡¡ Conmutan !!

$\hat{x}\ \frac{\hat{d}}{d_x} f(x) \neq \frac{\hat{d}}{d_x}\ \hat{x}\ f(x) = f(x) + \hat{x}\ \frac{\hat{d}}{d_x}\ f(x)$ ¡¡ No Conmutan !!

Propiedad Asociativa: El producto cumple la propiedad asociativa.
$\hat{A}\ (\hat{B}\ \hat{C}) = (\hat{A}\ \hat{B})\hat{C}$

Cuadrado de Operadores:

$\hat{B} = \frac{d}{d_x};\ \hat{B}^2\ \omega = \frac{d}{d_x}[\frac{d\omega}{d_x}] = \frac{\partial^2\omega}{\partial_x^2}$

Conmutador de Operadores:

Es el operador que resulta al hacer [A, B] = $\hat{A}\ \hat{B}$ **-** $\hat{B}\ \hat{A}$ (si $\hat{A},\hat{B}$ conmutan esto es cero)
Ejemplo:

$[\hat{x}, \frac{\hat{d}}{d_x}] = [\hat{x}\ \frac{\hat{d}}{d_x} - \frac{\hat{d}}{d_x}\ \hat{x}] = -\hat{1}$ (se ve mas claramente aplicando sobre $f(x)$)

$\hat{x}\ \frac{\hat{d}}{d_x}\ f(x) - \frac{\hat{d}}{d_x}\hat{x}\ f(x) = \hat{x}\ \frac{\hat{d}}{d_x}\ f(x) - [\ f(x) + \hat{x}\ \frac{\hat{d}}{d_x}\ f(x)] = -\ f(x)$

Propiedades de la conmutación:

1- $[\hat{A},\hat{B}] = -[\hat{B},\hat{A}]$
2- $[\hat{A},\hat{B}+\hat{C}] = [\hat{A},\hat{B}] + [\hat{A},\hat{C}]$
3- $[\hat{A},\hat{B}\cdot\hat{C}] = [\hat{A},\hat{B}]\hat{C} + \hat{B}[\hat{A},\hat{C}]$

Operador Lineal:

Se dice que un operador es lineal cuando para cualquier función de $f(x)$ y $g(x)$ cumple:

1.- $\hat{A}(\ f(x) + g(x)) = \hat{A}\ f(x) + \hat{A}\ g(x)$
(No hay que confundir esta propiedad con la suma de operadores).

2.- $\hat{A}$ **c** $f(x)$ = **c** $\hat{A}\ f(x)$ Siendo **c** un escalar.

Ejemplos:

a) $\hat{O}\ (\ \lambda \cdot f(x) + \ \mu \cdot g(x)) = \lambda\ \hat{O}\ f(x)\ +\ \mu\ \hat{O}\ g(x)$

b) $\frac{\hat{d}}{dx}\left(x^2 + e^{3x}\right) = 2x + 3e^{3x}$ Por lo tanto **es lineal**.

c) $\hat{RC}$ (x^2 + x^4) $\neq \sqrt{x^2} + \sqrt{x^4}$ Por tanto **no es lineal**.

Todos los operadores de Mecánica Cuántica son lineales. Los más básicos son:

- Posición: $\hat{X}$ = x; $\hat{Y}$ = y; $\hat{Z}$ = z
- Momento: $\hat{P}_x = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial_x}$; $\hat{P}_y = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial_y}$; $\hat{P}_z = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial_z}$

Función Propia:

Llamamos función propia de un operador $\hat{A}$ a aquella función que al aplicarle el operador nos da la misma función multiplicada por un escalar, que es el **valor propio** de esta función. $\hat{A}\ f(x) = \alpha\ f(x)$

Para todo operador lineal existe un conjunto de funciones { u_n }, y un conjunto de escalares { a_n }, tales que satisfacen la ecuación: $\hat{A}\, u_n = a_n\, u_n$ a esta ecuación se la conoce como la **ecuación de los valores propios del operador**; y a las funciones u_n, **funciones propias**. Al conjunto de valores propios se le llama **espectro del operador**.

Pe.: $\hat{P}_x = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial_x}$ Operador; la ecuación $\hat{P}_x\ \Psi_p = p\ \Psi_p$ en donde p es el valor propio y Ψ_p es la función propia.

Ejemplos:

$\frac{\hat{d}}{d_x}$ x^4 = 4 x^3 $\Rightarrow$ x^4 **no es función propia** del operador $\frac{\hat{d}}{d_x}$

$\frac{\hat{d}}{d_x} e^{Kx}$ = K e^{Kx} $\Rightarrow$ e^{Kx} **Si es función propia** del operador $\frac{\hat{d}}{d_x}$ ya que K es valor propio.

Gracias a la propiedad 2 de los operadores lineales, si $f(x)$ es una función propia de un operador lineal $\Rightarrow$ C$\bullet$ $f(x)$ es también función propia del mismo operador, para el mismo valor propio.

$\hat{A}\ f(x) = \alpha\ f(x)$; $\hat{A}\,\mathbf{c}\, f(x) = \alpha\,\mathbf{c}\, f(x)$

Ejemplo: $\frac{\hat{d}}{d_x} 3\, e^{Kx}$ = K 3 e^{Kx} siendo K el valor propio.

Gracias a esta propiedad (2 de los operadores lineales), podremos multiplicar una función propia por un escalar sin que cambie su valor propio.

Construcción de operadores simples:

1.- Se escribe la magnitud mecano-clásica empleando coordenadas de posición cartesianas, (x, y, z), y componentes cartesianas de momento lineal, (p_x, p_y, p_z).
2.- Posición y momento se convierten en sus operadores cuánticos:

$$X \rightarrow \hat{x}, y \rightarrow \hat{y}, z \rightarrow \hat{z}; \; p_x \rightarrow \hat{p}_x = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial_x}, \ldots$$

3.- Si aparece el tiempo **t** es un parámetro, no una variable dinámica.
4.- Los operadores se convierten al sistema de coordenadas más apropiado.

Variable	Operador mecano Cuántico	Expresión para el operador	Operación
X	$\hat{X}$	X	Multiplicar por X
t	$\hat{t}$	t	Multiplicar por t
$P_x=mv_x$	$\hat{P}_x$	$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial_x}$	Hacer la derivada respecto a x, y multiplicarla por $\frac{\hbar}{i}$
P_x^2	$\hat{P}_x^2$	$-\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial_x^2}$	
E	$\hat{E}$	$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}$	Hacer la derivada respecto a t, y multiplicarla por $-\frac{\hbar}{i}$
T	$\hat{T}$	$\frac{\hat{P}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m}\cdot\nabla^2$	Energía cinética
V	$\hat{V}$	V(x,y,z)	Energía potencial
E_{total}	$\hat{H}$	$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$	Hamiltoniano: Energía total
∇^2	$\hat{\nabla}^2$	$\frac{\partial^2}{\partial_x^2}+\frac{\partial^2}{\partial_y^2}+\frac{\partial^2}{\partial_z^2}$	Laplaciana: Gradiente al cuadrado

Ejercicios:

Demostrar:

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

2- $[\hat{A},\hat{A}^n] = [\hat{A}^n,\hat{A}] = 0$ / n=1, 2, 3, …

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

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

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

6- $[\hat{A},\hat{B}\cdot\hat{C}] = [\hat{A},\hat{B}]\hat{C} + \hat{B}[\hat{A},\hat{C}]$

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

Aplicarlo para calcular:

a) $[\hat{H},\ \hat{P}_x]$

b) $[\hat{X},\ \hat{P}_x]$

c) $[\hat{X},\hat{P}_x^2]$

d) $[\hat{X},\ \hat{H}]$

El operador se construye según:

q $\Rightarrow$ $\hat{q}$

$$p_q \Rightarrow \hat{P}_q = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial_q} = -\,i\hbar\frac{\partial}{\partial_q}$$

$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ (x, y, z)

---

1) [A, B] = [AB-BA] = -[BA-AB] = -[B,A]

2) [A, A^n] = [A A^n - A^n A] = [A·A…n…A – A…n…A·A] = [A…n…A·A – A·A…n…A] =
= [A^n A - A A^n] = [A^n , A]

3) [KA,B] = [KAB, BKA] =[KAB - KBA] = K[AB – BA] =[A, B] = [AKB – KBA] = [A, KB]

4) [A, B+C] = [A(B+C) – (B+C)A] = AC+ AC – BA – CA = [A, B] + [A, C]

5) [A+B, C] = [(AB)C – C(A+B)] = AC+ BC – CA –CB = [A, C] + [B, C]

6) [A, BC] = [ABC – BCA] = [ABC – CAB] = ABC – BAC + BAC – CAB =
[AB – BA]C + B[AC – CA] = [A, B]C + B[A, C]

7) [AB, C] = [ABC – CBA] = ACB – CBA + ABC – ACB = [AC – CA]B + A[BC – CB] =
= [A, C]B + A[B, C]

Operador Hamiltoniano:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{(x,y,z)} = \frac{1}{2} m v^2 + V_{(x,y,z)} = \frac{m^2 v^2}{2m} + V_{(x,y,z)} = \frac{P^2}{2m} + V_{(x,y,z)}$$

$$= \frac{1}{2m}(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) + V_{(x,y,z)} \text{ Como } P_q \Rightarrow \hat{P}_q = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial_q}$$

$$\hat{H} \Rightarrow \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\cdot\left(\frac{\partial^2}{\partial_x^2} + \frac{\partial^2}{\partial_y^2} + \frac{\partial^2}{\partial_z^2}\right) + \hat{V}_{(x,y,z)}$$

a) Cálculo de $[\hat{H}, \hat{P}_x]$:

$$[\hat{H}, \hat{P}_x] = [-\frac{\hbar^2}{2m}\cdot\left(\frac{\partial^2}{\partial_x^2} + \frac{\partial^2}{\partial_y^2} + \frac{\partial^2}{\partial_z^2}\right) + \hat{V}_{(x,y,z)}, \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial_x}] =$$

$$(3) \text{ y } (5) = -\frac{\hbar^2}{2m}\cdot\frac{\hbar}{i}[\left(\frac{\partial^2}{\partial_x^2} + \frac{\partial^2}{\partial_y^2} + \frac{\partial^2}{\partial_z^2}\right), \frac{\partial}{\partial_x}] + \frac{\hbar}{i}[\hat{V}_{(x,y,z)}] = (5)$$

$$\frac{h^3}{2mi}\left\{[\frac{\partial^2}{\partial_x^2}, \frac{\partial}{\partial_x}] + [\frac{\partial^2}{\partial_y^2}\ \frac{\partial}{\partial_x}] + [\frac{\partial^2}{\partial_z^2}, \frac{\partial}{\partial_x}]\right\} + \frac{\hbar}{i}[\hat{V}_{(x,y,z)}, \frac{\partial}{\partial_x}]^{(*)} = \frac{\hbar}{i}[\hat{V}_{(x,y,z)}, \frac{\partial}{\partial_x}] =$$

$$\frac{\hbar}{i}[\hat{V}_{(x,y,z)}, \frac{\partial}{\partial_x} - \frac{\partial}{\partial_x}\hat{V}_{(x,y,z)}] = \frac{\hbar}{i}[\hat{V}_{(x,y,z)}\frac{\partial}{\partial_x} - \frac{\partial}{\partial_x}\hat{V}_{(x,y,z)} - \hat{V}_{(x,y,z)}\frac{\partial}{\partial_x}] \Rightarrow$$

$$[\hat{H}, \hat{P}_x] = -\frac{\hbar}{i}\ \frac{\partial}{\partial_x}\hat{V}_{(x,y,z)}$$

Paso (*)

$\frac{\partial^2}{\partial_x^2}\left(\frac{\partial}{\partial_x}\right) - \frac{\partial}{\partial_x}\left(\frac{\partial^2}{\partial_x^2}\right) = 0$ Conmutan;

$\frac{\partial^2}{\partial_y^2}\left(\frac{\partial}{\partial_x}\right) - \frac{\partial}{\partial_x}\left(\frac{\partial^2}{\partial_y^2}\right) = 0$ Conmutan también, y aunque no es tan evidente en cuántica se verifica.

$\frac{\partial^2}{\partial_z^2}\left(\frac{\partial}{\partial_x}\right) - \frac{\partial}{\partial_x}\left(\frac{\partial^2}{\partial_z^2}\right) = 0$ Idem.

Notación de Dirac:

Los vectores en un espacio de dimensión finita no son lo suficientemente generales para representar todos los sistemas dinámicos en mecánica cuántica. La generalización a vectores en el espacio de dimensión infinita llamada **Ket** se indica mediante el símbolo $|\;\rangle$

Los kets pueden sumarse, multiplicarse por números complejos dando origen a otros Kets. Pe.: $|C\rangle = \alpha \cdot |A\rangle + \beta \cdot |B\rangle$ siendo α y $\beta \in$ C

El estado de un sistema cuántico en un tiempo particular corresponde a un Ket; si este Ket se puede expresar como combinación lineal de otros kets, este estado corresponde a la supervisión de estados , cada uno de los cuales asociado a un ket de la combinación lineal.

El principio de superposición implica ue, los estados pueden ser sumados para dar origen a nuevos estados. Cualquier estado puede ser considerado como el resultado de la superposición de dos o más estados en un número infinito de formas. Dos o más estados pueden sobreponerse para dar lugar a un estado nuevo, teniendo propiedades de los estados originales.

El producto interior de dos vectores es un número. Si consideramos un ket como un cierto valor con el cual calculamos el producto interior del ket, se denomina **Brac** y se representa por $\langle\;|$ de tal modo que el producto interior entre el Bra y el ket se denomina **Bracket**.

Los brac son una clase de vectores diferentes a los kets. Hay una correspondencia uno a uno entre Bracs y kets. Por la relación existente entre Brac-ket se puede decir que uno es elconjugado del otro: $\langle A| = |A\rangle'$ pero tanto uno como el otro no se pueden separar en parte real e imaginaria, son vectores de diferente naturaleza.

Ψ (q, t) $\Rightarrow$ Función de onda normal

Ψ (q, t)* $\Rightarrow$ Función de onda conjugada

Notación Bracket	**Notación funcional**
Brac (abrir) $\langle\Psi|$	Ψ_i
Ket (cerrar) $|\Psi\rangle$	Ψ_i^*
$\langle\Psi_i|\Psi_i^*\rangle$ Producto escalar	$\int_v \Psi_i^* \cdot \Psi_i \cdot dv$

Propiedades Brac-Ket:

1.- Dado cualquier Brac $\langle\Phi|$ y kets $|\Psi_1\rangle$ y $|\Psi_2\rangle$, y números complejos C_1 y C_2, como los Brac son funciones lineales: $\langle\Phi|$ {C1 $|\Psi_1\rangle$ + C_2 $|\Psi_2\rangle$ } = C_1 $\langle\Phi|\Psi_1\rangle$ + C_2 $\langle\Phi|\Psi_2\rangle$

2.- Dado cualquier ket $|\Psi\rangle$, y bacs $\langle\Phi_1|$ y $\langle\Phi_2|$, y los números complejos C_1 y C_2 tenemos: {C_1 $\langle\Phi_1|$ + C_2 $\langle\Phi_2|$ } $|\Psi\rangle$ = C_1 $\langle\Phi_1|\Psi\rangle$ + C_2 $\langle\Phi_2|\Psi\rangle$

3.- Dados cualquier ket $|\Psi_1\rangle$ y $|\Psi_2\rangle$, y números complejos C_1 y C_2 , de las propiedades del producto interno (con C^* como conjugado de C) :
C_1 $|\Psi_1\rangle$ + C_2 $|\Psi_2\rangle$ implica $C_1^*\langle\Phi_1|$ + $C_2^*\langle\Phi_2|$

4.- Dado cualquier brac $\langle\Phi|$ y ket $|\Psi\rangle$, una propiedad axiomática del producto interno da:
$\langle\Phi|\Psi\rangle$ = $\langle\Psi|\Phi\rangle^*$

Por tanto tendremos:

$\int\Psi_i^*\cdot\Psi_j dq \quad \Rightarrow$ Bracket $\langle\Psi i|\Psi j\rangle$ = $\langle i|j\rangle$

$\hat{\alpha}\,\Psi \;\Rightarrow\; \hat{\alpha}\,|\Psi\rangle$ y $(\hat{\alpha}\,\Psi)^* \;\Rightarrow\; \langle\Psi|\,\hat{\alpha}^{*\bullet}$

$\int\Psi_i^*\cdot\hat{\alpha}\Psi_j dq \;\Rightarrow\; \langle\Psi i|\,\hat{\alpha}\,|\Psi j\rangle$ = $\langle i|\,\hat{\alpha}\,|j\rangle$ = α ij

$\hat{\alpha}\,\Psi = \alpha\,\Psi \;\Rightarrow\; \hat{\alpha}\,|\alpha\rangle = \alpha\,|\alpha\rangle$

- La unión de un '**brac**' y un '**ket**' en este orden, genera una integral a todo el espacio.
- $\hat{\alpha}^{*\bullet}$ Es el operador adjunto a $\hat{\alpha}$. El adjunto actúa sobre los **brac** del mismo modo que el operador actúa sobre los **ket**. Se cumple: $(\hat{\alpha}^{*\bullet})^{*\bullet} = \hat{\alpha}$
- Un operador es Hermítico sí y solo sí $\hat{\alpha}^{*\bullet} = \hat{\alpha}$
- Para un producto de operadores $(\hat{\alpha}\,\hat{\beta})^{*\bullet} = \hat{\beta}^{*\bullet}\cdot\hat{\alpha}^{*\bullet}$ de modo que $\left\langle\hat{\alpha}\middle|\hat{\beta}\Psi\right\rangle^{*\bullet}$

$\Rightarrow \;\langle\Psi|\,\hat{\beta}^{*\bullet}\cdot\hat{\alpha}^{*\bullet}\;\rangle$

- Para una combinación lineal de operadores:

$(c_1\,\hat{\alpha} \pm c_2\hat{\beta})^{*\bullet} = c_1^*\hat{\alpha}^{*\bullet} \pm c_2\,\hat{\beta}^{*\bullet}$

Operador Hermítico:

Un operador Hermítico es un **operador lineal** $\hat{F}$ que satisface la condición:

$\int \Psi_1^* \cdot \hat{F} \Psi_2 dx = \int \Psi_2 \cdot (\hat{F} \Psi_1^*) dx$ Siendo Ψ_1 y Ψ_2 estados físicos de una partícula y Ψ^* la conjugada compleja de Ψ formada por la substitución de **i** por **– i** siempre y cuando exista la función Ψ.

$\int \Psi_1^* \cdot \Psi_2 dx = 1$ Es la **condición de normalización** (de **Born**)

Ψ : Función de onda normal. Ψ^*: Función de onda conjugada. d_x : Diferencial de volumen
Si Ψ tiene 6 dimensiones, Ψ ($x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2$);

$\int \Psi^* \cdot \hat{F} \Psi \, dz = \int\int\int\int\int\int (\Psi^* \hat{F} \Psi)\ d_{x1}, d_{y1}, d_{z1}, d_{x2}, d_{y2}, d_{z2}$

En la expresión de Dirac, se asigna: $\int \Psi_i^* \cdot \hat{F} \Psi_j dz \equiv \langle \Psi i | \hat{F} | \Psi j \rangle \equiv \langle i | \hat{F} | j \rangle \equiv$ Fij

La función de onda que está en el BRAC es la conjugada.
La función de onda que está en el KET es la normal.
$\langle\ |\ \rangle$ indica la integral a todo el espacio.

Visto esto, decimos que un operador es Hermítico cuando:

1.- $\langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle^*$ o bien segunda definición 1', que sería equivalente a esta cuando el operador es lineal: $\langle f | \hat{A} | g \rangle = \langle g | \hat{A} | f \rangle^*$

La definición 1' $\Rightarrow$ a la 1, pero la definición 1 no $\Rightarrow$ a la 1':

Supongamos que Ψ = f + cg y partimos de que $\langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle^*$ esto es:

$\langle (f+cg) | \hat{A} | (f+cg) \rangle = \langle (f+cg) | A | (f+cg) \rangle^*$

Desarrollamos teniendo en cuenta que la integral de una suma es igual a la suma de las integrales y también a que esta función es lineal (Ψ):

$\langle (f) | \hat{A} | (f) \rangle + c^* \langle g | \hat{A} | f \rangle + c \langle f | \hat{A} | g \rangle + c^* c \langle g | \hat{A} | g \rangle =$

$\langle f | \hat{A} | f \rangle^* + c \langle g | \hat{A} | f \rangle^* + c^* \langle f | \hat{A} | g \rangle^* + cc^* \langle g | \hat{A} | g \rangle^* \Rightarrow$

$c^* \langle g | \hat{A} | f \rangle + c \langle f | \hat{A} | g \rangle = c \langle g | \hat{A} | f \rangle^* + c^* \langle f | \hat{A} | g \rangle^*$

Si damos unos valores arbitrarios a "c":

Si c = 1 $\Rightarrow \langle g | \hat{A} | f \rangle + \langle f | \hat{A} | g \rangle = \langle g | \hat{A} | f \rangle^* + \langle f | \hat{A} | g \rangle^*$

Si c = i $\Rightarrow$ - i $\langle g | \hat{A} | f \rangle$ + i $\langle f | \hat{A} | g \rangle$ = i $\langle g | \hat{A} | f \rangle^*$ - i $\langle f | \hat{A} | g \rangle^*$ Dividiendo por "i" esta última expresión: - $\langle g | \hat{A} | f \rangle + \langle f | \hat{A} | g \rangle = \langle g | \hat{A} | f \rangle^*$ - $\langle f | \hat{A} | g \rangle^*$ Sumando ésta con la primera (la de c = 1) queda: $2 \cdot \langle f | \hat{A} | g \rangle = 2 \cdot \langle g | \hat{A} | f \rangle^*$ o sea **1'** Con lo cual queda demostrado que **1** $\Rightarrow$ **1'**, aún utilizando la función lineal Ψ.

Por tanto la equivalencia de las dos definiciones de un operador Hermítico, está supeditada a que la función sea lineal.

Propiedades de los Operadores Hermíticos:

1.- **Los valores propios de los operadores hermíticos son siempre reales.**

Supongamos una función propia φ_i tal que: $\hat{A}\, \varphi_i = \alpha_i\, \varphi_i$

Si $\hat{A}$ es un operador hermético debe cumplir: $\langle \varphi_i | \hat{A} | \varphi_i \rangle = \langle \varphi_i | \hat{A} | \varphi_i \rangle^*$ (1)

Desarrollando: $\langle \varphi_i | \hat{A} | \varphi_i \rangle = \langle \varphi_i \| \alpha_i \cdot \varphi_i \rangle = \alpha_i \langle \varphi_i \| \varphi_i \rangle$ y

$\langle \varphi_i | \hat{A} | \varphi_i \rangle^* = \langle \varphi_i \| \alpha_i \cdot \varphi_i \rangle^* = \alpha_i{}^* \langle \varphi_i \| \varphi_i \rangle^*$ Como se cumple (1):

$\Rightarrow \alpha_i \langle \varphi_i \| \varphi_i \rangle = \alpha_i{}^* \langle \varphi_i \| \varphi_i \rangle^*$ Como : $\langle \varphi_i \| \varphi_i \rangle = \int \varphi_i{}^* \cdot \varphi_i \cdot dz = \int \varphi_i \cdot \varphi_i{}^* \cdot dz^* = \langle \varphi_i \| \varphi_i \rangle^*$

$\Rightarrow \varphi_i$ **=** $\varphi_i{}^*$ $\Rightarrow \varphi_i$ **es un real**

2.- **Las funciones propias correspondientes a valores propios distintos (no degenerados) son Ortogonales.**

Aclaración:

Vectores ortogonales: $\vec{u} \cdot \vec{v} = 0$

$|u| \cdot |v| \cdot \cos\theta = 0 \Rightarrow \theta = 90^0$

Funciones ortogonales: $\int \Psi_i{}^* \cdot \Psi_j \cdot dz = 0$ (ya que las funciones de onda son vectores y el producto escalar es equivalente a la integral en el espacio). $\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = 0$

Supongamos: $\hat{A}\, \varphi_i = \alpha_i\, \varphi_i$ y que $\hat{A}\, \varphi_j = \alpha_j\, \varphi_j$ siendo a la vez $\varphi_i \neq \varphi_j$ Si multiplicamos la primera igualdad por φ_j^* y la segunda por φ_i^* tendremos:

$\varphi_j^*\, \hat{A}\, \varphi_i = \alpha_i\, \varphi_j^*\, \varphi_i$ y $\varphi_j^*\, \hat{A}\, \varphi_j = \alpha_j\, \varphi_j^*\, \varphi_j$ e integrando a todo el espacio:

(1) $\int \varphi_j^* \cdot \hat{A} \cdot \varphi_i \cdot dz = \varphi_i \int \varphi_j^* \varphi_i \cdot dz$

(2) $\int \varphi_i^* \cdot \hat{A} \cdot \varphi_j \cdot dz = \varphi_j \int \varphi_i^* \varphi_j \cdot dz$

(1) y (2) no son iguales, sino conjugados entre sí, por esto para igualar tomando el conjugado de la (2) igualdad:

$(\varphi_i \int \varphi_i^* \varphi_j \cdot dz)^* = \varphi_j{}^* (\int \varphi_i^* \varphi_j \cdot dz)^*$ Con $\varphi_i = \varphi_i{}^* \Rightarrow$

$\varphi_i \int \varphi_j^* \varphi_i \cdot dz = \varphi_j{}^* (\int \varphi_i^* \varphi_j \cdot dz)^* = \alpha \cdot j \int \varphi_i\, \varphi^*{}_j \cdot dz$ Con $\varphi_j = \varphi_j{}^* \Rightarrow$

$\Rightarrow (\varphi_i - \varphi_j) \int \varphi_j^* \varphi_i \cdot dz = 0$ Como $\varphi_i \neq \varphi_j$ por hipótesis $\Rightarrow (\varphi_i - \varphi_j) \neq 0$

$\Rightarrow \int \varphi_j^* \varphi_i \cdot dz = 0 \Rightarrow$ **Son ortogonales.**

De lo anterior se deduce que

a) si Ψ_i y Ψ_j son degenerados (o sea, tienen el mismo valor propio φ_i), no necesariamente son ortogonales.
b) Cualquier combinación lineal de funciones propias correspondientes al mismo valor propio, también son funciones propias de este valor propio.
   Y en esto se basa el **Método de Schmidt**
   Aunque las funciones propias degeneradas no sean ortogonales, podemos encontrar una combinación lineal que lo sea.
   Ejemplo:

   Sean Ψ_i y Ψ_j degeneradas con el "valor propio" φ_i . Podemos encontrar una combinación lineal de ellas, tal como:

   $\Psi_1 = \Psi_i$; y $\Psi_2 = \varphi_j + c\varphi_i$; donde hallaremos el valor de "c" de estas nuevas funciones propias para que sean ortogonales:
   $\langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle = 0 = \langle \Psi_i | (\Psi_j + c\Psi_i) \rangle = \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle + c\langle \Psi_i | \Psi_i \rangle = 0 \Rightarrow$

   $\Rightarrow$ $\mathbf{c = -} \dfrac{\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle}{\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle}$

   Es decir que siempre podemos tener funciones propias ortogonales:

-Si no son degenerados, ya son ortogonales
-Si son degeneradas, construimos una combinación lineal de ellas, las cuales serán nuevas funciones propias con el mismo valor propio y además ortogonal.