

Apuntes de Química Cuántica II: Postulados

Un postulado es un principio indemostrable que, sin ser “evidente por sí mismo”, debe admitirse por su carácter fundamental y su coherencia con el resto de principios.

La validez de una teoría se examina a posteriori, comprobando que se ha pronosticado adecuadamente con el resultado de los experimentos controlados.

Una teoría científica no se ha de demostrar que sea cierta, sino que no sea falsa; es decir: una teoría será válida mientras no se demuestre lo contrario.

Postulado I

El estado físico de una partícula en un tiempo t se puede describir adecuadamente por una función de onda compleja $\Psi(x, t)$, -en todo el espacio $\Psi(x, y, z, t)$ -.

Cuando el sistema se encuentre en estado estacionario -es decir, su energía independiente del tiempo- el estado del sistema solo depende de la función $\Psi(x, y, z)$.

La función de onda contiene toda la información del estado que define.

Postulado II

La función de onda $\Psi(x, t)$ y su derivada primera y segunda, $\frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial x}$ y $\frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2}$, han

de ser continuas, finitas, y con un solo valor para todos los valores de x .

Es decir, debe ser: continua, derivable, de valor único en cada posición e instante y de cuadrado integrable.

Postulado de BORN:

En un estado estacionario, la probabilidad de encontrar una partícula en una determinada región del espacio – dv – es: $dP = \Psi^* \cdot \Psi dv$ siendo Ψ^* la función conjugada compleja de la función Ψ por tanto, $dP = \Psi^2 dv$ La probabilidad de encontrar a la partícula en todo el volumen considerado será 1 \Rightarrow la **condición de normalización es $P = \int \Psi^2 dv = 1$**

Principio de superposición:

Sean dos funciones de onda cualquiera, $\Psi_1(x, t)$ y $\Psi_2(x, t)$, que representan sendos estados de un mismo sistema, y sean dos números complejos arbitrarios a_1 y a_2 . La combinación lineal $\Psi^* = a_1^* \cdot \Psi_1^* + a_2^* \cdot \Psi_2^*$ es la función de onda de un estado válido del sistema, y este estado se dice que es una superposición de los representados por Ψ_1 y Ψ_2 .

Si $\Psi^* = a_1^* \cdot \Psi_1^* + a_2^* \cdot \Psi_2^* \Rightarrow |\Psi|^2 = |a_1|^2 |\Psi_1|^2 + |a_2|^2 |\Psi_2|^2 + a_1^* \cdot a_2 \cdot \Psi_1^* \cdot \Psi_2 + a_2^* \cdot a_1 \cdot \Psi_2^* \cdot \Psi_1$

La probabilidad del estado superpuesto no es una simple suma de las probabilidades de los estados que se superponen. Es decir, las ondas se suman pero la información estará contenida en su cuadrado.

$$P = \int \Psi_1^*(x, t) \Psi_2(x, t) dx$$

Postulado III

Toda cantidad que es físicamente observable puede representarse en mecánica

cuántica por un operador Hermítico. Un operador Hermítico es un operador lineal \hat{F} que satisface la condición $\int \Psi_1^* \hat{F} \Psi_2 dx = \int \Psi_2 (\hat{F} \Psi_1)^* dx$ para todo par de funciones Ψ_1, Ψ_2 , que representan estados físicos de la partícula.

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) $\frac{d}{dx} f(x)$ El operador es: $\frac{d}{dx}$ 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) $\frac{d}{dx} (x^2 + e^{3x}) = 2x + 3e^{3x}$

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

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

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

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**)

Siendo

Ψ : Función de onda normal

Ψ^* : Función de onda conjugada y

d_x : Diferencial de volumen

Postulado IV

Establecida la forma matemática de un operador, los únicos valores posibles que puede presentar el observable asociado proceden de la ecuación de funciones y valor propio del operador.

Los resultados permitidos de una observación de la cantidad representada por \hat{A} son cualquiera de los valores propios a_1 de \hat{A} en donde $\hat{A} \Psi_1 = a_1 \Psi_1$

Si Ψ_1 es una función propia de \hat{A} con valor propio a_1 , una medida de \hat{A} ha de dar con certeza el valor a_1 .

Dos funciones propias se dicen degeneradas si tienen el mismo valor propio. <las funciones propias degeneradas forman un subespacio vectorial y por tanto cualquier combinación lineal de ellas es también una función propia degenerada.

Postulado V

El valor medio o valor esperado $\langle F \rangle$ de toda F observable, que corresponde a un operador \hat{F} , se calcula por la fórmula $\bar{F} \equiv \langle F \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \hat{F} \Psi \cdot d_x$ estando esta función normalizada, esto es, $\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \hat{F} \Psi \cdot d_x = 1$ (donde Ψ^* es la conjugada compleja de Ψ , formada por substitución de i por $-i$ siempre y cuando exista en la función Ψ).

Postulado VI

Un operador mecánico cuántico correspondiente a una cantidad física se construye:

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:

$$\mathbf{X} \rightarrow \hat{x}, \mathbf{y} \rightarrow \hat{y}, \mathbf{z} \rightarrow \hat{z}; \mathbf{p}_x \rightarrow \hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, \dots$$

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

Postulado VII

La función de onda $\Psi(x,t)$ es una solución de la ecuación de Schrödinger, dependiente del tiempo, $\hat{H}(x,t)\Psi(x,t) = \frac{i\hbar\partial\Psi(x,t)}{\partial t}$ en donde $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ es el operador hamiltoniano del sistema.

Si el hamiltoniano \hat{H} es independiente del tiempo, la función de onda $\Psi(x,t)$ se puede separar como producto de una función de las coordenadas por una función temporal $\Psi(x,t) = \varphi(x) \cdot \tau(t)$.

$$\hat{H} \varphi(x) \cdot \tau(t) = \tau(t) \hat{H} \varphi(x) = \frac{i\hbar\partial\varphi(x)\tau(t)}{\partial t} = i\hbar\varphi(x) \frac{\partial\tau(t)}{\partial t} \text{ que sería una situación de la forma:}$$

$f_1(x) g_1(t) = f_2(x) g_2(t)$, donde x, y t son variables arbitrarias e independientes. La solución sería que $f_1(x) = E f_2(x)$ y $E g_1(t) = g_2(t)$, donde E es una constante. Por tanto:

$$\hat{H} \varphi(x) = E \varphi(x), \quad i\hbar\varphi(x) \frac{\partial\tau(t)}{\partial t} = E \tau(t)$$

La ecuación $\hat{H} \varphi(q) = E \varphi(q)$ es la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. La función espacial de un estado estacionario es una función propia de \hat{H} , y la constante E es su valor propio que recibe el nombre de energía de estado.

Y la ecuación $i\hbar \varphi(x) \frac{\partial \tau(t)}{\partial t} = E \tau(t)$ tiene una solución inmediata, $\tau(t) = A e^{-iEt/\hbar}$, donde A es una constante de normalización que podemos ignorar, quedando:

$$\Psi(x,t) = \varphi(x) e^{-iEt/\hbar} \Rightarrow |\Psi(x,t)|^2 = |\varphi(x)|^2 e^{+iEt/\hbar} e^{-iEt/\hbar} = |\varphi(x)|^2$$

La densidad de probabilidad es independiente del tiempo. Las funciones propias del operador de Hamilton forman un conjunto completo de estados estacionarios, que tienen una energía definida y una densidad de probabilidad constante en el tiempo.

Postulado VIII

Las partículas cuánticas poseen una propiedad fundamental llamada espín, s , que toma un valor entero o semientero característico de cada partícula. Las partículas de espín semientero se denominan fermiones, y las de espín entero bosones. La función de onda de un conjunto de partículas idénticas debe ser simétrica – si se trata de bosones- o antisimétrica si son –fermiones- frente al intercambio de dos cualesquiera de las partículas:

$$\Psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_N, t) = \pm \Psi(q_1, \dots, q_j, \dots, q_i, \dots, q_N, t)$$