
Lección 2. ELEMENTOS BÁSICOS DE MECÁNICA CUÁNTICA

Objetivos de la Lección

Introducción. Hipótesis de *de Broglie*. Postulados de la mecánica cuántica. Estados estacionarios. Operadores Hermíticos. Sistemas independientes. Combinaciones lineales: relación de completitud. El principio de incertidumbre.

Apéndice 2.1. Justificación de la ecuación de Schrödinger

Cuestiones. Problemas

OBJETIVOS DE LA LECCIÓN:

-En esta lección se enuncian los postulados de la Mecánica Cuántica, incluida la hipótesis de *Louis de Broglie*. Todos los postulados de la Mecánica Cuántica son indemostrables, si bien, la naturaleza se comporta como si dichos postulados fuesen ciertos.

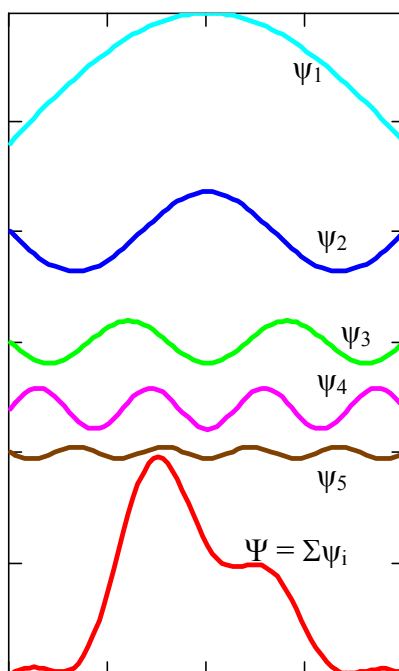
-La ecuación fundamental de la Mecánica Cuántica es la ecuación de Schrödinger, esta juega el mismo papel que las leyes de Newton en Mecánica Clásica o que las ecuaciones de Maxwell en Mecánica Ondulatoria. De hecho es un compendio de ellas.

-Se define el concepto de estado estacionario según ecuación de Schrödinger. Los orbitales atómicos constituyen un ejemplo de dicho tipo de soluciones.

-Se define el concepto de operador Hermítico, analizándose sus propiedades, y aplicaciones.

-Se define el concepto de sistemas independientes, en el que se basa, por ejemplo, el concepto de configuración electrónica.

-Se introduce la denominada relación de completitud, y por último se estudia el principio de incertidumbre en relación con los postulados anteriores.



INTRODUCCIÓN

Toda Ciencia se basa en una serie de postulados. En una ciencia experimental, la deducción de estos postulados, requiere de un periodo deductivo durante el cual los fenómenos objeto de dicha ciencia son explicados de una forma más o menos irregular. En la lección anterior se describieron algunos de los hechos experimentales que permitieron ir deduciendo el puzzle que iba a permitir explicar la estructura energética de la materia y de la radiación. Dicha forma de introducir los conceptos asociados a una ciencia se denomina método “histórico-deductivo”. A partir de esta lección cambiaremos de método para seguir un método “inductivo”, en el que se enuncian los postulados y se estudian las consecuencias de estos.

El método inductivo (basado en proponer postulados) permite sintetizar una ciencia en unas pocas piezas básicas sencillas, lo que facilita su enseñanza. Sin embargo, este método tiene sus inconvenientes, ya que implica separar los principios teóricos de una ciencia de los hechos experimentales en los que se basa, y esto, en el caso de la Mecánica Cuántica es especialmente arduo.

Cuando un alumno se enfrenta por vez primera con esta ciencia, tiende a pensar que los postulados de la Mecánica Cuántica son absurdos y arbitrarios, dado lo alejados que están de nuestra realidad cotidiana. El alumno de Químicas, además, espera poder enfrentarse inmediatamente con problemas químicos, como la estructura de átomos o moléculas. Sin embargo, estos problemas no pueden ser tratados si no se tienen unos conocimientos básicos sobre cómo se aplica la Mecánica Cuántica a problemas más sencillos, que por otra parte serán de enorme utilidad. Una idea fundamental a este respecto, es que la Mecánica Cuántica es la ciencia fundamental de la naturaleza, que abarca tanto a la Mecánica Clásica (cuerpos macroscópicos), como a la Mecánica de Ondas, y es aplicable a cualquier cuerpo (sea cual sea su tamaño) u onda.

Un postulado es por definición indemostrable. ¿Cuál es la demostración de la ecuación, fuerza igual a masa por aceleración, $F = m \times a$?. Esta ecuación es la segunda ley de Newton, que en realidad es un postulado de la Mecánica Clásica, es decir, es indemostrable, pero la naturaleza (macroscópicamente hablando), se comporta como si fuese una ley universal. De la misma forma, los postulados de la Mecánica Cuántica son indemostrables, pero la naturaleza se comporta como si dichos postulados fuesen ciertos.

Esta lección, por lo tanto responde a la necesidad de tener unos conocimientos teóricos básicos. Una ciencia no puede limitarse a exponer sus aplicaciones, el dilema conocimientos *que sirven-que no sirven*, es absurdo. Todo conocimiento es útil para actuar sobre la naturaleza, aunque no se nos haya ocurrido aún como. El funcionamiento de un horno de microondas, de un laser, de los materiales fosforescentes, o la formación de una molécula, no podrían explicarse sin la Mecánica Cuántica.

HIPÓTESIS DE DE BROGLIE:

El punto de arranque de la mecánica cuántica es la hipótesis de Louis de Broglie (1924). Según la teoría de la relatividad de Einstein el contenido energético de un fotón es $E=pc$, donde p es el momento lineal y c la velocidad de la luz, además $E=h\nu =hc/\lambda$, igualando ambas ecuaciones se obtiene:

$$mv = p = \frac{h}{\lambda} \quad (2.1)$$

La hipótesis de de Broglie consiste en suponer, que esta ecuación, deducida para el fotón, es de aplicación universal, y por lo tanto, es aplicable también a la materia. Es decir, cualquier móvil se traslada de forma ondulatoria, tal que su momento y la longitud de la onda asociada están relacionadas por la ecuación anterior.

La ecuación (2.1) implica la fusión de dos opuestos: el momento, p , que es una propiedad de las partículas y la longitud de onda, λ , que es una propiedad de las ondas. Dicha ecuación representa lo que se denomina la dualidad onda-partícula, e implica que la materia posee propiedades que la física clásica nos dice que son excluyentes. Sin embargo, la Mecánica Cuántica nos dice que estos conceptos no tienen sentido por separado, y que los términos onda y partícula utilizados de forma individual, son parte de un lenguaje basado en un modelo clásico, que aplicado al mundo atómico resulta ser falso.

En 1927 Davisson y Germer comprobaron experimentalmente que los electrones sufren fenómenos de difracción, al igual que las ondas. Para ello hicieron incidir haces de electrones sobre láminas delgadas de metales. Más adelante se comprobaron la existencia de fenómenos de difracción con neutrones, moléculas de hidrógeno y átomos de helio, aunque a medida que aumenta el tamaño de la partícula, la difracción es menos evidente, es decir las partículas tienden a comportarse de forma clásica.

POSTULADOS DE LA MECÁNICA CUÁNTICA

Los postulados que vamos enunciar requieren redefinir lo que se entiende por *sistema físico*. Se define un sistema físico, como aquella pequeña parte del universo que puede ser aislada y sometida a manipulación experimental. El estado del sistema viene dado por un conjunto de variables independientes que lo definen.

Primer postulado: *El estado de un sistema queda definido por una función $\Psi(r,t)$, que depende de las coordenadas de las partículas, r , y del tiempo, t , y que se denomina función de onda o función de estado. El producto $\Psi^* \Psi d\tau$ representa la probabilidad de que la partícula este situada en cierta región del espacio, $d\tau$.*

Como se verá en los próximos postulados, Ψ es la solución de la ecuación de Schrödinger, que tiene forma de onda, y que en general es una función compleja de variable real. Matemáticamente, Ψ es una función que pertenece a un espacio vectorial complejo (espacio de Hilbert). Si esto es así, ¿cuál es el sentido físico de Ψ ?

Ψ nos describe al sistema y posee toda la información sobre el sistema. La función de onda, sin embargo, no corresponde a ninguna magnitud corpuscular clásica, es decir, Ψ no es la trayectoria de una partícula ni nada que se le parezca. Lo único que puede decirse es que toda partícula en su movimiento lleva asociada una función de onda, pero Ψ con frecuencia es una función compleja, luego ¿qué relación existe entre Ψ y la partícula asociada a ella?

En Mecánica de Ondas, Ψ^2 se interpreta como una medida de la intensidad de la onda. En Mecánica Cuántica es imposible relacionar Ψ^2 (o mejor $\Psi^* \Psi$, donde Ψ^* es la conjugada de la función de onda, para que el producto sea real), con una medida de la intensidad o densidad de materia, ya que en este caso la partícula perdería su carácter discreto, lo que está en contra de la evidencia experimental. En Mecánica Cuántica se interpreta el producto $\Psi^* \Psi d\tau$ como una medida de la probabilidad de encontrar la partícula en determinada región del espacio, $d\tau$ (interpretación de Born). Este punto de vista está completamente aceptado hoy día, y debe ser matizado en función de si nuestro sistema posee una o más partículas. Por ejemplo, en un experimento de difracción de electrones, en el que existe un gran colectivo de estas partículas, $\Psi^* \Psi d\tau$ será proporcional al número de electrones que sufren difracción por unidad de superficie. Si el experimento se lleva a cabo con un solo electrón, $\Psi^* \Psi d\tau$ mide la probabilidad de que el electrón llegue a un lugar determinado.

Para ilustrar esta interpretación Schrödinger propuso un ejemplo, el famoso *gato de Schrödinger*. Supongamos un gato encerrado en una caja opaca junto a un tarro cerrado de veneno, el cual se rompe bajo la acción de un dispositivo que se acciona, no importa cómo, cuando un átomo radiactivo se desintegra y emite una partícula. Supongamos también que la vida media del átomo es de una hora. Al cabo de una hora, la probabilidad de que el gato este vivo es del 50%, pero es imposible saber si el gato está vivo o muerto, la incertidumbre sobre la vida del gato es total. La Mecánica Cuántica no permite conocer la situación real del gato al cabo de una hora. Sin embargo, si tenemos una gran cantidad de gatos, por ejemplo un número igual al de Avogadro, 6.022×10^{23} , encerrados en

dispositivos idénticos, sabremos que al cabo de una hora la mitad de los gatos estarán muertos, 3.011×10^{23} , y este cálculo tiene una precisión enorme, de más de 20 cifras significativas. Es decir, una probabilidad puede ser enormemente precisa. A escala atómica, la Mecánica Cuántica no es capaz de predecir sucesos individuales, pero si, con enorme precisión, el comportamiento de grandes colectivos. El valor de $\Psi^* \Psi d\tau$, nos da una interpretación estadística del universo. Einstein y otros científicos no estuvieron de acuerdo con esta interpretación, aunque la aceptaron como mal menor, proponiendo la existencia de una serie de variables ocultas, cuya determinación nos permitirían elaborar un modelo determinista no estadístico.

Con frecuencia, cuando el sistema posee partículas cargadas, como el electrón, se suele denominar al producto $\Psi^2 d\tau$ (si Ψ es real), como distribución o densidad de carga. Esta terminología suele utilizarse en los orbitales atómicos, aunque hay que recalcar que con ella no se quiere indicar que el electrón, ni su carga, pierdan su carácter discreto. Dada la gran velocidad del electrón, esta terminología se usa para indicar una distribución de carga estacionaria promediada a lo largo de un cierto periodo de tiempo, sobre una determinada región del espacio. Este efecto es lo que se denomina nube de carga, y se pone de manifiesto fundamentalmente en observadores lejanos y en situaciones de tiempo estacionario. Si nos acercamos lo suficiente al átomo, el electrón pierde su carácter de nube de carga para ser observado como algo discreto.

Podemos resumir que con el primer postulado:

*Se postula la existencia de la función de onda, que no es sino la solución de la ecuación de Schrödinger. En ella está toda la información sobre el sistema, si bien aún no sabemos cómo obtener dicha información.

*Se establece que la función de onda no corresponde a ninguna magnitud corpuscular clásica. Solo puede decirse, que toda partícula en su movimiento, lleva asociada una función de onda.

Se interpreta el producto $\Psi^ \Psi d\tau$, que siempre es una cantidad real, como una medida de la probabilidad de encontrar la partícula en una determinada región del espacio (interpretación de Born).

La anterior interpretación de Ψ , obliga a imponerle algunas restricciones para que sea aceptable:

1) En primer lugar Ψ ha de tener cuadrado integrable finito

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \Psi^* \Psi d\tau < \infty \quad d\tau = dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2 \dots \quad (2.2)$$

arbitrariamente la función Ψ puede multiplicarse por una constante N real (constante de normalización), tal que la integral anterior valga 1.

$$\int (N\Psi)^* (N\Psi) d\tau = N^2 \int \Psi^* \Psi d\tau = 1 \quad (2.3)$$

Como norma, y siempre que no se indique nada, se supondrá que los límites de integración se extienden a todo el espacio. Asimismo, cuando Ψ es una función real, ya normalizada, la integral anterior puede escribirse como:

$$\int \Psi^2 d\tau = 1 \quad (2.4)$$

2) Ψ debe ser uniforme, es decir a cada conjunto de valores de las coordenadas le debe corresponder un único valor de Ψ .

3) Ψ , y su primera derivada deben de ser continuas.

Existe otro requerimiento para Ψ , aplicable para sistemas que poseen más de una partícula. Es el principio de exclusión de Pauli, que será enunciado la lección 8.

No existen pruebas a priori de que las anteriores condiciones sean correctas, como tampoco las hay de la interpretación de $\Psi^2 d\tau$ como la probabilidad de encontrar una partícula, ni de que la ecuación de Schrödinger nos permita describir el comportamiento de cualquier sistema. La evidencia es que este postulado, y los siguientes, que serán enunciados a continuación, son aplicables con éxito a los sistemas físicos reales.

Segundo postulado: *A cada observable física de Mecánica Clásica, le corresponde un operador hermítico lineal en Mecánica Cuántica.*

Una observable física es cualquier variable dinámica (posición, velocidad, energía etc) que puede ser medida. En Mecánica Clásica las observables son representadas por funciones, tales como la posición en función del tiempo, la energía en función de la temperatura o de la velocidad, etc. En Mecánica Cuántica las observables son representadas por operadores matemáticos.

Toda la información del sistema está en Ψ . La forma de interrogar a dicha función matemática sobre una observable es mediante un operador, el cual puede definirse como una operación matemática que actúa sobre una función (Ψ) modificándola. Por ejemplo, el operador derivada $D=d/dx$, actúa sobre la función $\sin(x)$ transformándola en $D[\sin(x)] = \cos(x)$.

El paso de una variable clásica a operador cuántico se hace mediante dos reglas:

1) El operador posición es análogo a la variable clásica (multiplicar por).

2) El operador impulso lineal P_q , siendo q cualquier coordenada (x,y,z), viene dado mediante la relación:

$$P_q = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q} \quad \text{donde} \quad \hbar = \frac{h}{2\pi}, \quad i = \sqrt{-1} \quad (2.5)$$

Con las dos definiciones anteriores, podemos construir los operadores para otras observables de interés, por ejemplo la energía cinética. El operador energía cinética T , está relacionado con el operador momento lineal mediante $T=P^2/2m$, donde m es la masa de la partícula. Para un sistema monodimensional el operador energía cinética será:

$$T = \frac{P_x^2}{2m} = \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \right) \left(\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \quad (2.6)$$

Para un sistema en tres dimensiones

$$T = \frac{P_x^2 + P_y^2 + P_z^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \quad (2.7)$$

Al operador, ∇^2 (nabla al cuadrado) se le denomina también operador laplaciana.

La energía potencial se obtiene, en general, multiplicando por el correspondiente operador, ya que esta observable es función de la posición de la partícula, así en una dimensión $V(x)$ o en tres dimensiones $V(r)$. El operador energía potencial de un electrón en el seno de un campo originado por un núcleo de carga Ze , es, según la ley de Coulomb, $V = -Ze^2/r$, si se usa el sistema c.g.s, o $V = -Ze^2/4\pi\epsilon_0 r$, si se usa el sistema internacional. El operador energía total será:

$$H = T + V = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \quad (2.8)$$

A este operador se le denomina Hamiltoniano u operador energía.

Es necesario distinguir entre lo que es un operador, por ejemplo el operador energía H , y su valor numérico u observable, que con frecuencia denominaremos E . Con otras magnitudes no usaremos símbolos distintos, y así, P_x , puede ser tanto una variable clásica, un operador cuántico o su observable. En algunos textos se distingue entre ellos escribiendo los operadores con letra negrilla, o con una barra encima, y las observables con letra normal. Nosotros no usaremos esa nomenclatura, ya que en general no habrá ocasión para el error, y solo cuando pueda existir confusión lo indicaremos expresamente. En cualquier caso, con frecuencia usaremos letras mayúsculas para operadores y minúsculas para observables

En álgebra vectorial, al conjunto de los operadores se le denomina conjunto de las aplicaciones. Estas aplicaciones poseen estructura de grupo no conmutativo. Es decir, los operadores poseen la propiedad asociativa con respecto a la suma, asociativa con respecto a la multiplicación, pero no conmutan. Así, si A y B son dos operadores;

$$A[Bf(x)] \neq B[Af(x)] \Rightarrow A[Bf(x)] - B[Af(x)] = [AB - BA]f(x) \neq 0 \quad (2.9)$$

Al operador $(AB - BA) = [A, B]$, se le denomina conmutador de los operadores A y B . En general $[A, B] \neq 0$, aunque ocasionalmente, para algunos operadores, $[A, B] = 0$, en este caso se dice que los operadores conmutan. Vamos a ver un ejemplo calculando el conmutador de los operadores derivada, $D = d/dx$, y posición, x .

$$\begin{aligned} [D, x]f(x) &= (Dx - xD)f(x) = Dx f(x) - xDf(x) = \frac{d(xf(x))}{dx} - x \frac{d(f(x))}{dx} = \\ &= \frac{d(x)}{dx} f(x) + x \frac{d(f(x))}{dx} - x \frac{d(f(x))}{dx} = f(x) \end{aligned} \quad (2.10)$$

Luego $[D, x] = 1$. Como $P_x = -i\hbar(\partial/\partial x) = -i\hbar D$, debe cumplirse que:

$$[P_x, x] = (P_x x - x P_x) = (-i\hbar D x + i\hbar x D) = -i\hbar(Dx - xD) = -i\hbar[D, x] = -i\hbar \quad (2.11)$$

Todos los operadores que intervienen en mecánica cuántica son lineales (aplicaciones lineales).

$$A[f(x) + g(x)] = Af(x) + Ag(x) \quad (2.12)$$

$$A[cf(x)] = cAf(x)$$

Los operadores $\sqrt{}$, o \log , no son lineales. Cuando un operador actúa sobre una función se obtiene otra función, sin embargo, en ciertos casos el resultado es la misma función multiplicada por una constante numérica, $Af(x) = a f(x)$. En la anterior relación, “A” representa un operador y “a” una constante numérica. Se dice en estos casos que $f(x)$ es función propia o autofunción del operador “A” y que “a” es un valor propio o autovalor de dicho operador. La ecuación de Schrödinger es un ejemplo de este tipo de ecuación:

$$H\Psi = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right] \Psi = E\Psi \quad (2.13)$$

Todo operador posee un conjunto de funciones propias. Se dice que un sistema, descrito por una función Ψ , se encuentra en un estado propio de un operador A, cuando Ψ es función propia de A. En este punto necesitamos conocer la relación que existe entre un operador dado, y la observable o propiedad física correspondiente, para un sistema definido por una función de estado Ψ .

Tercer postulado: *La medida de la observable de un operador A solo puede dar lugar como resultado uno de los valores propios de A, independientemente de si el sistema esta descrito o no por las funciones propias de dicho operador. Si además el sistema se encuentra en uno de los estados propios de A, el resultado que se obtendrá en la medida de la correspondiente observable será el valor propio correspondiente a dicho estado.*

Todo operador posee un conjunto de funciones propias Ψ_i , tales que:

$$A\Psi_i = a_i \Psi_i \quad (2.14)$$

Se postula que los valores propios, a_i , son los únicos que puede tomar el sistema con respecto a la propiedad física relacionada con el operador A. Esto es así independientemente de si la función de estado que describe al sistema es o no función propia de A.

Cuando además el estado del sistema esta descrito por una de las funciones propias de A, por ejemplo Ψ_i , la medida de la propiedad física representada por el operador A, da lugar precisamente al correspondiente autovalor a_i .

Por ejemplo, supóngase que el operador genérico A, es el operador energía, H, de un átomo de hidrógeno, $H\Psi_i = E_i \Psi_i$, donde las Ψ_i son los orbitales atómicos 1s, 2s, 2p etc y E_i son los

correspondientes valores de energía para cada orbital. El tercer postulado nos dice que los únicos valores posibles de energía que adopta el sistema son los autovalores de H , y si además el sistema está descrito por una de las funciones propias de H , por ejemplo Ψ_{2p} , la medida de la energía dará lugar al correspondiente autovalor, en este caso E_{2p} .

La ecuación de Schrödinger, $H\Psi = E\Psi$, nos permite determinar, resolviéndola, el conjunto completo de las funciones propias del operador H . Llamaremos estado del sistema o solución del sistema, a las funciones propias de H . Pero esto es solo un formalismo, el sistema no tiene por qué estar siempre en dichos estados.

La Mecánica Cuántica lleva implícita la idea de que la realización de cualquier medida experimental perturba al sistema. Así, en la ecuación $H\Psi = E\Psi$, el operador H representa la realización del experimento, y por tanto de la perturbación del sistema Ψ . La medida del experimento o respuesta del sistema a dicha perturbación es la magnitud E . Cuando perturbamos el sistema para medir la energía, sabemos que dicho sistema se sitúa en uno de los estados propios de H , pero nada sabemos del sistema sin perturbar.

Cuando varias funciones propias ($\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \dots$), poseen el mismo valor propio ($E_1=E_2=E_3=\dots$), se dice que el estado del sistema es degenerado. Los orbitales $2p_x, 2p_y$ y $2p_z$ son un ejemplo de estados degenerados.

El conjunto de las funciones propias de un operador, forman lo que se denominan un conjunto completo, con estructura de espacio vectorial complejo de dimensiones infinitas (espacio de Hilbert). Si dos operadores conmutan, existe además un conjunto completo, que forman un subespacio vectorial de funciones propias comunes a ambos operadores. Si dos operadores no conmutan no existe dicho conjunto completo, aunque pueden existir algunas funciones propias comunes a ambos.

Cuarto postulado: *Si el sistema no se encuentra descrito por una de las funciones propias del operador A , la medida de la observable correspondiente a dicho operador seguirá dando como resultado uno de sus valores propios, si bien es imposible predecir cuál de ellos. Si se efectúan repetidas medidas de dicha observable, el valor medio de los resultados obtenidos será:*

$$\bar{a} = \frac{\int \Psi^* A \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} \quad (2.15)$$

En esta expresión Ψ es la función de estado del sistema, la cual no es función propia de A . El conjunto de las funciones y valores propios de A pueden ser expresados mediante $A\phi_i = a_i\phi_i$. El postulado anterior nos dice que al efectuar una medida de una observable correspondiente al operador A , obtenemos como resultado uno de sus autovalores, aunque es imposible predecir cuál de ellos. Cuando el sistema consta de un gran número de partículas o se efectúa un gran número de medidas en sistemas de una sola partícula, el valor medio obtenido puede ser predicho por la integral anterior. Para

observables continuas, no cuantizadas, como la posición x , dicha relación puede también ser aplicada para predecir un valor promedio.

Si la función de onda está normalizada, el denominador de la expresión anterior vale 1, y entonces;

$$\bar{a} = \int \Psi^* A \Psi d\tau \quad (2.16)$$

Si Ψ es función propia de A , este postulado y el anterior coinciden, en efecto, supongamos que $A\Psi_i = a_i\Psi_i$ en este caso

$$\bar{a} = \int \Psi_i^* A \Psi_i d\tau = \int \Psi_i^* a_i \Psi_i d\tau = a_i \int \Psi_i^* \Psi_i d\tau = a_i \quad (2.17)$$

Quinto postulado: *La función de onda del sistema evoluciona con el tiempo de acuerdo a la ecuación*

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi = E\Psi \quad (2.18)$$

Esta ecuación es conocida como la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo. Por ejemplo para un sistema monodimensional

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + V(x)\Psi = E\Psi \quad (2.19)$$

Existe un sexto postulado que se estudiará más adelante y que se refiere a sistemas formados por más de una partícula, siendo el principio de exclusión de Pauli uno de sus consecuencias.

ESTADOS ESTACIONARIOS

Cuando la energía potencial es función de las coordenadas y no del tiempo, la ecuación de Schrödinger puede dividirse en dos ecuaciones, una dependiente del tiempo, y otra de las coordenadas. Esto sucede en la mayoría de los problemas químicos. Para ver un ejemplo supongamos la ecuación de Schrödinger en una dimensión. Supongamos que la energía potencial depende solo de la coordenada y que la función de onda puede escribirse en la forma $\Psi(x,t) = \psi(x)\theta(t)$ (método de separación de variables), por lo que:

$$H\Psi = E\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + V(x)\Psi = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)\theta(t)}{\partial x^2} + V(x)\psi(x)\theta(t) = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi(x)\theta(t)}{\partial t} \quad (2.20)$$

por lo tanto:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \theta(t) \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + \theta(t)V(x)\psi(x) = -\frac{\hbar}{i} \psi(x) \frac{\partial \theta(t)}{\partial t} = E\psi(x)\theta(t) \quad (2.21)$$

dividiendo ambos términos por $\psi(x) \cdot \theta(t)$, se obtiene

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi(x)} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + \frac{1}{\psi(x)} V(x)\psi(x) = -\frac{\hbar}{i} \frac{1}{\theta(t)} \frac{\partial \theta(t)}{\partial t} = E \quad (2.22)$$

En esta ecuación, el primer término depende solo de las coordenadas (x en este caso), mientras que el segundo depende solo del tiempo, además, ambos términos son igual a una constante, la energía E. Luego esta ecuación puede ser escrita como dos ecuaciones diferenciales independientes

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (2.23)$$

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \theta(t)}{\partial t} = E\theta(t) \quad (2.24)$$

La segunda de estas ecuaciones tiene una sencilla solución $\theta(t) = \exp(-iEt/\hbar)$, por lo que $\Psi(r,t) = \psi(r)\exp(-iEt/\hbar)$. Pese a la dependencia de Ψ con el tiempo el producto $\Psi^* \Psi$ no dependen del tiempo

$$\Psi^* \Psi = \left(\psi e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \right)^* \left(\psi e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \right) = \psi^* \left(e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \right)^* \psi e^{-\frac{iEt}{\hbar}} = \psi^* \psi e^{\frac{iEt}{\hbar}} e^{-\frac{iEt}{\hbar}} = \psi^* \psi \quad (2.25)$$

Donde se ha tenido en cuenta que la conjugada de un producto es el producto de las conjugadas, y que la conjugada de una función exponencial implica cambiar el signo al exponente. A consecuencia de la relación (2.25), es por lo que a estos estados Ψ , se les denomina estados estacionarios.

OPERADORES HERMÍTICOS.

Un operador A, se dice que es hermítico cuando cumple la relación

$$\int \Psi_m^* A \Psi_n d\tau = \int \Psi_n (A \Psi_m)^* d\tau \quad (2.26)$$

donde Ψ_m y Ψ_n son dos funciones que representan a sistemas físicos reales que pueden, o no, ser funciones propias de A. Todos los operadores relacionados con observables que corresponden a magnitudes con sentido físico son operadores hermíticos. Para comprobar esto vamos a demostrar que el operador momento lineal en una dimensión, P_x , es hermítico, es decir, cumple:

$$\int \Psi_m^* P_x \Psi_n d\tau = \int \Psi_n (P_x \Psi_m)^* d\tau \quad (2.27)$$

Como ya se indicó, los límites de las anteriores integrales están extendidos a todo el espacio. Fijémonos en el primer término de la ecuación anterior, e integremos por partes, llamando $u = \Psi_m^*$ y $v = \Psi_n$. En este caso

$$\int \Psi_m^* P_x \Psi_n d\tau = \frac{\hbar}{i} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_m^* \left(\frac{d\Psi_n}{dx} \right) d\tau = \frac{\hbar}{i} \Psi_m^* \Psi_n \Big|_{-\infty}^{\infty} - \frac{\hbar}{i} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_n \left(\frac{d\Psi_m^*}{dx} \right) d\tau \quad (2.28)$$

Si Ψ_m y Ψ_n son funciones que se comportan bien, deben anularse para $x = \pm \infty$. En caso contrario dichas funciones no tendrían cuadrado integrable finito. Si se tiene en cuenta que la conjugada de un producto es el producto de las conjugadas, $(a \times b)^* = a^* \times b^*$, y que $(\hbar/i)^* = -\hbar/i$, puede escribirse que:

$$\begin{aligned} \int \Psi_m^* P_x \Psi_n d\tau &= -\frac{\hbar}{i} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_n \left(\frac{d\Psi_m^*}{dx} \right) d\tau = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_n \left(-\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \right) \Psi_m^* d\tau = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_n \left(\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \right)^* \Psi_m^* d\tau = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_n (P_x \Psi_m)^* d\tau \end{aligned} \quad (2.29)$$

Como se pretendía demostrar. De los operadores hermíticos nos interesan dos propiedades:

1) *Todo valor propio de cualquier operador hermítico es un número real.* En efecto, si $A\Psi = a\Psi$ debe cumplirse que

$$\begin{aligned} \int \Psi^* A \Psi d\tau &= \int \Psi^* a \Psi d\tau = a \int \Psi^* \Psi d\tau = a = \\ &= \int \Psi (A \Psi)^* d\tau = \int \Psi (a \Psi)^* d\tau = a^* \int \Psi \Psi^* d\tau = a^* \end{aligned} \quad (2.30)$$

Para que una constante sea igual a su conjugada ($a=a^*$), esta debe ser real.

2) *El conjunto de las funciones propias de un operador hermítico deben ser ortogonales entre sí.* Sean Ψ_m y Ψ_n dos funciones propias no degeneradas del operador A, tales que $A\Psi_n = a_n \Psi_n$ y $A\Psi_m = a_m \Psi_m$. En este caso

$$\begin{aligned} \int \Psi_m^* A \Psi_n d\tau &= \int \Psi_m^* a_n \Psi_n d\tau = a_n \int \Psi_m^* \Psi_n d\tau = \\ \int \Psi_n (A \Psi_m)^* d\tau &= \int \Psi_n a_m \Psi_m^* d\tau = a_m \int \Psi_n \Psi_m^* d\tau \end{aligned} \quad (2.31)$$

Restando los dos términos de la igualdad

$$(a_m - a_n) \int \Psi_m^* \Psi_n d\tau = 0 \quad (2.32)$$

Por definición al ser las funciones propias no degeneradas $a_m \neq a_n$, luego

$$\int \Psi_m^* \Psi_n d\tau = 0 \quad (2.33)$$

Relación que se cumple para cualquier pareja de funciones propias no degeneradas del operador A. Las funciones que cumplen la relación (2.33), se dice que son ortogonales.

Cuando Ψ_m y Ψ_n son degeneradas, es decir $a_n = a_m$, el anterior razonamiento no es válido, y Ψ_m y Ψ_n no tienen por qué ser ortogonales. Esta situación es frecuente, así por ejemplo, los orbitales atómicos p_x , p_y y p_z , son degenerados (poseen la misma energía). Por diferentes motivos interesa que el conjunto de las funciones propias de un operador sean ortogonales entre sí. En este caso se puede demostrar que siempre es posible construir funciones propias ortogonales.

Supongamos que Ψ_m y Ψ_n son funciones propias de un operador A y que son degeneradas, es decir, que $a_n = a_m$, definamos la nueva función

$$\phi = \Psi_n + c\Psi_m \quad (2.34)$$

De forma que c es una constante. La función ϕ también es función propia de A, en efecto:

$$A\phi = A(\Psi_n + c\Psi_m) = A\Psi_n + cA\Psi_m = a_n\Psi_n + ca_m\Psi_m \quad (2.35)$$

pero como $a_m = a_n$, luego:

$$A\phi = a_n(\Psi_n + c\Psi_m) = a_n\phi \quad (2.36)$$

Puede demostrarse que en la definición (2.34), siempre puede elegirse una constante c, tal que

$$\int \Psi_m^* \phi d\tau = 0 \quad (2.37)$$

en efecto, desarrollando

$$\int \Psi_m^* \phi d\tau = \int \Psi_m^* (\Psi_n + c\Psi_m) d\tau = \int \Psi_m^* \Psi_n d\tau + c \int \Psi_m^* \Psi_m d\tau = \int \Psi_m^* \Psi_n d\tau + c \quad (2.38)$$

luego, las funciones Ψ_m y ϕ son ortogonales siempre que la constante c tome el valor:

$$c = - \int \Psi_m^* \Psi_n d\tau \quad (2.39)$$

A este método se le denomina método de ortogonalización de Schmidt. Por lo tanto, y de acuerdo a esto, es posible escoger el conjunto completo de las funciones propias de un operador hermítico, de formas que todas sus funciones propias sean ortogonales entre sí,:

$$\int \Psi_i^* \Psi_j d\tau = 0 \quad \text{para } j \neq i \quad \int \Psi_i^* \Psi_j d\tau = 1 \quad \text{para } j = i \quad (2.40)$$

Por lo tanto, en forma general, el conjunto de las funciones propias de un operador hermítico deben cumplir que:

$$\int \Psi_i^* \Psi_j d\tau = \delta_{ij} \quad (2.41)$$

donde δ_{ij} es la delta de Kronecker, igual a 1 para $i=j$, e igual a 0 para $i \neq j$.

Dado que estamos en el seno de un espacio vectorial, y no importa que sea imaginario, el seleccionar las funciones propias de un operador de esta forma, equivale a escoger un conjunto de

vectores linealmente independientes. El símil más cercano para nosotros es el espacio tridimensional real. Para describir este espacio se eligen 3 vectores lineales independientes, los vectores unidad \mathbf{i} , \mathbf{j} y \mathbf{k} . Estos vectores están normalizados $\mathbf{i} \times \mathbf{i} = 1$ y son ortogonales entre si $\mathbf{i} \times \mathbf{j} = 0$. En un espacio de dimensiones infinitas correspondientes al conjunto completo de las funciones propias de un operador, se escogen Ψ_i funciones (vectores linealmente independientes) que cumplen los requisitos de la ecuación (2.41). Este conjunto de funciones definen el espacio completo.

Con objeto de simplificar la gran cantidad de expresiones que se utilizan en Mecánica Cuántica, en muchos textos se utiliza la notación de corchetes (bracket) de Dirac, en la que:

$$\int \Psi_m^* \Psi_n d\tau = \langle m | n \rangle \quad (2.42)$$

En símbolo $|n\rangle$ se denomina ket e indica el estado con función de onda Ψ_n . Similarmente, el símbolo $\langle m|$, se denomina brac (de bracket, corchete) y representa la compleja conjugada de la función de onda, es decir Ψ_m^* . Las integrales del tipo (2.16), se representarían en esta notación mediante:

$$\int \Psi_m^* A \Psi_n d\tau = \langle m | A | n \rangle \quad \int \Psi_n^* A \Psi_n d\tau = \langle n | A | n \rangle \quad (2.43)$$

SISTEMAS INDEPENDIENTES

Sean dos sistemas independientes, tales que $H_1\Psi_1 = E_1\Psi_1$, y $H_2\Psi_2 = E_2\Psi_2$. Los subíndice 1 y 2 en H_1 y H_2 , indican las coordenadas de dos partículas diferentes, no interaccionantes. Con el término independiente queremos decir, precisamente, que no existe interacción entre dichas partículas y por lo tanto, los Hamiltonianos, u operadores energía no están afectados por la presencia del otro sistema.

El Hamiltoniano total de estos dos sistemas independientes es la suma de los Hamiltonianos individuales, $H=H_1+H_2$, mientras que la función de onda total del sistema es el producto de las funciones de onda individuales, $\Psi = \Psi_1\Psi_2$, en efecto

$$\begin{aligned} H\Psi &= (H_1 + H_2)\Psi_1\Psi_2 = H_1\Psi_1\Psi_2 + H_2\Psi_1\Psi_2 = \Psi_2 H_1\Psi_1 + \Psi_1 H_2\Psi_2 = \\ &= \Psi_2 E_1\Psi_1 + \Psi_1 E_2\Psi_2 = (E_1 + E_2)\Psi_1\Psi_2 = E\Psi \end{aligned} \quad (2.44)$$

Donde se ha tenido en cuenta que el operador H_2 no actúa sobre la función Ψ_1 , ni el H_1 sobre Ψ_2 . Como resultado se obtiene que la energía total es la suma de las energías de los sistemas independientes. Esto puede generalizarse para N partículas independientes; $H = \sum H_i$ siendo; $\Psi = \prod \Psi_i$ y $E = \sum E_i$.

Con frecuencia, resolver la ecuación de Schrödinger de una forma rigurosa, para un sistema de más de una partícula es imposible, aunque en muchas ocasiones el Hamiltoniano de este tipo de sistemas puede escribirse como la suma de tres términos $H = H_1 + H_2 + H'$, donde H_1 y H_2 , corresponden los hamiltonianos de los sistemas independientes de soluciones conocidas, mientras que H' , corresponde a la interacción entre los dos sistemas. En general, la presencia del término H' es causante de que el Hamiltoniano no tenga solución analítica sencilla, o incluso no pueda resolverse. Una forma de abordar este tipo de problemas es suponer que inicialmente H' es despreciable, es decir que constituye una pequeña perturbación del sistema ideal correspondiente al Hamiltoniano de sistemas independientes $H^0 = H_1+H_2$, efectuándose a continuación sucesivas correcciones matemáticas a esta solución ideal. Este método lo utilizaremos, por ejemplo con los átomos polielectrónicos, donde en nuestro sistema ideal, los electrones son independientes, y por tanto sus funciones de onda corresponde a las del átomo de hidrógeno. Una solución más rigurosa requiere introducir la repulsión entre electrones. El concepto de configuración electrónica se basa precisamente en esta aproximación de electrones independientes.

COMBINACIONES LINEALES: RELACIÓN DE COMPLETITUD

Supongamos que Ψ_1 y Ψ_2 son funciones propias del mismo operador, por ejemplo del operador energía H , de forma que $H \Psi_1 = E_1 \Psi_1$, y $H \Psi_2 = E_2 \Psi_2$. Si se efectúa una combinación lineal de estas funciones, la función resultante no es, en general, función propia del operador H . Definamos $\Psi = c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2$, en este caso:

$$\begin{aligned} H\Psi &= H(c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2) = c_1 H\Psi_1 + c_2 H\Psi_2 = \\ &= c_1 E_1 \Psi_1 + c_2 E_2 \Psi_2 \neq E(c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2) = E\Psi \end{aligned} \quad (2.45)$$

Existe un caso particular en el Ψ si es función propia de H , esto sucede cuando las funciones Ψ_1 y Ψ_2 son degeneradas. En este caso, podemos tomar como función propia de H cualquier combinación lineal de los estados degenerados. Esto hecho ha sido aplicado en el procedimiento de ortogonalización de Schmidt. Como veremos más adelante, esta propiedad de los estados propios degenerados también se utiliza en el caso de los orbitales atómicos del hidrógeno. En efecto, en el átomo de hidrógeno los orbitales p , d , f , etc, son funciones degeneradas y en general imaginarias, Sin embargo, para evitar el problema que implica trabajar con funciones imaginarias, se eligen determinadas combinaciones lineales de las funciones propias de forma que el resultado sean orbitales reales y ortogonales, los cuales también son funciones propias del operador energía del hidrógeno.

Supongamos un sistema descrito por una función de onda Ψ , y cualquier operador hermítico A con sentido físico, de forma que, en general, $A \Psi \neq \text{cte } \Psi$, siendo por el contrario $A\phi_i = a_i \phi_i$, donde las ϕ_i constituyen el conjunto completo de las funciones propias del operador A . De la misma forma que cualquier vector \vec{r} , en un espacio tridimensional cartesiano puede expresarse como una combinación lineal de los tres vectores unidas, $\vec{r} = x\vec{i} + y\vec{j} + z\vec{k}$, cualquier función de estado Ψ , que se comporte bien, puede escribirse como una combinación lineal del conjunto de las funciones propias de cualquier operador hermítico que represente observables con sentido físico

$$\Psi = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 + c_3 \phi_3 + \dots = \sum_i c_i \phi_i \quad (2.46)$$

Esta relación se conoce como relación de completitud. Su cumplimiento se debe a que las funciones de onda de los sistemas reales no son sino vectores unidad pertenecientes a un espacio vectorial (imaginario) de dimensiones infinitas (espacio de Hilbert).

Para analizar un ejemplo, supongamos que Ψ no es función propia del operador A , sino que es función propia de otro operador B , tal que resolver la ecuación $B\Psi = b\Psi$ es matemáticamente imposible. Por ejemplo A puede ser el operador energía del átomo de hidrógeno, cuyas soluciones son conocidas ($A\phi_i = a_i \phi_i$), donde las ϕ_i representan los orbitales $1s$, $2s$, etc, y B puede ser el operador energía de un átomo polielectrónico, para el cual es imposible resolver de forma rigurosa la ecuación de Schrödinger. En este caso, siempre podremos escribir una de las soluciones de B como una combinación lineal de las soluciones del operador A

$$\Psi = \sum_i c_i \phi_i \quad (2.47)$$

Este método es tanto más efectivo cuanto mayor sea la relación física entre las observables correspondientes a los operadores A y B. Los coeficientes c_i pueden calcularse definiendo la integral

$$M = \int \left(\Psi - \sum_i c_i \phi_i \right)^2 d\tau \quad (2.48)$$

Si desarrollamos M y suponemos que las funciones son reales para simplificar:

$$M = \int \left(\Psi - \sum_i c_i \phi_i \right)^2 d\tau = \int \Psi^2 d\tau + \sum_j \sum_i c_i c_j \int \phi_i \phi_j d\tau - 2 \sum_i c_i \int \Psi \phi_i d\tau \quad (2.49)$$

La primera integral vale 1, ya que suponemos que la función de estado está normalizada, la segunda integral es 1 cuando $i=j$ y cero cuando $i \neq j$, luego

$$M = 1 + \sum_i c_i^2 - 2 \sum_i c_i \int \Psi \phi_i d\tau \quad (2.50)$$

La integral M es el equivalente cuántico a la expresión de mínimos cuadrados que se utiliza para ajustar datos numéricos (Y_i) a una función matemática $f(x)$

$$M = \sum_i \left(Y_i - f(x_i) \right)^2 = \text{Minimo} \quad (2.51)$$

Para minimizar la expresión (2.50), derivamos con respecto a cada c_j , e igualamos a cero

$$\frac{\partial M}{\partial c_j} = 0 = 2c_j - 2 \int \Psi \phi_j d\tau \quad (2.52)$$

o lo que es lo mismo

$$c_j = \int \Psi \phi_j d\tau \quad (2.53)$$

lo que nos permite calcular todos los coeficientes c_j . Esta forma de trabajar es similar a cuando se desarrolla en series de Fourier una función cualquiera. En efecto, cualquier función periódica puede escribirse como

$$f(x) = \sum_i c_i \sin\left(\frac{i\pi x}{L}\right) \quad (2.54)$$

Donde, L es el periodo válido de la función y el cálculo de los c_i se efectúa mediante:

$$c_j = \frac{2}{L} \int f(x) \sin\left(\frac{j\pi x}{L}\right) dx \quad (2.55)$$

Las funciones $\sin(i\pi x/L)$ con $i = 1, 2, \dots, \infty$, forman un conjunto completo ortogonal. El problema para aplicar la ecuación (2.53), es que Ψ no es conocida, si lo fuera, no sería necesario este método. Pero para aplicar dicha ecuación, Ψ no tiene porque ser una función analítica conocida, puede ser un conjunto de datos resultado de resolver numéricamente la ecuación de Schrödinger.

Un ejemplo de cómo pueden ser aplicadas estas relaciones puede analizarse en la página web:

<http://www.uco.es/organiza/departamentos/quimica-fisica/quimica-fisica/MC/QFL2a.htm>

EL PRINCIPIO DE INCERTIDUMBRE

Para medir una observable correspondiente a un operador A, se aplica el tercer principio, si Ψ es función propia de A ($A\Psi = a\Psi$), o el cuarto si no lo es ($\bar{a} = \int \Psi^* A \Psi d\tau$). En cualquier caso el cuarto principio es más general, ya que coincide con el tercero cuando Ψ es función propia del operador A.

Supongamos ahora que queremos medir dos observables correspondientes a los operadores A y B. Vamos a aplicar el cuarto principio. Matemáticamente este cálculo lo podremos realizar de dos formas, midiendo antes B y a continuación A, o al revés.

$$\overline{ab} = \int \Psi^* A B \Psi d\tau \quad \overline{ba} = \int \Psi^* B A \Psi d\tau \quad (2.56)$$

La diferencia entre estas cantidades será:

$$\overline{ab} - \overline{ba} = \int \Psi^* A B \Psi d\tau - \int \Psi^* B A \Psi d\tau = \int \Psi^* [A, B] \Psi d\tau \quad (2.57)$$

Si los operadores conmutan $[A, B] = 0$:

$$\overline{ab} - \overline{ba} = \int \Psi^* [A, B] \Psi d\tau = 0 \quad (2.58)$$

Este resultado será cierto siempre que A y B conmuten, independientemente de si Ψ es o no función propia de los operadores. En este caso el orden de medida no es importante y las observables A y B pueden ser determinadas simultáneamente.

Cuando dos operadores, A y B, no conmutan, la función de estado, Ψ , no será, en general, función propia de ambos operadores. Para medir simultáneamente las propiedades correspondientes a A y B, tenemos por lo tanto que recurrir al cuarto postulado. Pero en este caso, el resultado de medir las correspondientes observables depende del orden en que se midan, ya que:

$$\overline{ab} - \overline{ba} = \int \Psi^* A B \Psi d\tau - \int \Psi^* B A \Psi d\tau = \int \Psi^* [A, B] \Psi d\tau \neq 0 \Rightarrow \overline{ab} \neq \overline{ba} \quad (2.59)$$

Se dice entonces que la medida simultánea de ambos operadores no puede realizarse con precisión. Por ejemplo, como vimos en la ecuación (2.11), $[P_x, x] = -i\hbar$, luego:

$$\overline{P_x x} - \overline{x P_x} = \int \Psi^* [P_x, x] \Psi d\tau = \int \Psi^* (-i\hbar) \Psi d\tau = -i\hbar \int \Psi^* \Psi d\tau = -i\hbar \quad (2.60)$$

La medida de dos observables correspondientes a operadores que no conmutan, da lugar a resultados diferentes dependiendo del orden en que se efectúa la determinación. Observables que no pueden ser determinadas simultáneamente se dice que son conjugadas o complementarias.

En mecánica cuántica se define la desviación cuadrática media, o indeterminación de una observable mediante

$$\Delta a = \sqrt{\int \Psi^* A^2 \Psi d\tau - \left(\int \Psi^* A \Psi d\tau \right)^2} \quad (2.61)$$

En estadística clásica se define la desviación cuadrática media de forma equivalente

$$\Delta a = \sqrt{a^2 - (\bar{a})^2} \quad (2.62)$$

donde \bar{a} y \bar{a}^2 , indican los valores medios de a y a^2 , respectivamente. Se define la indeterminación en la medida simultánea de dos observables al producto $\Delta a \Delta b$. Se puede demostrar que:

$$\Delta a \Delta b \geq \frac{1}{2} \left| \int \Psi^* [A, B] \Psi d\tau \right| \quad (2.63)$$

Así, para momento y posición:

$$\Delta p_x \Delta x \geq \frac{1}{2} \left| \frac{\hbar}{i} \right| = \frac{\hbar}{2} = \frac{h}{4\pi} \quad (2.64)$$

En base a esta relación se suele enunciar el principio de incertidumbre: Al realizar la medida simultánea de dos observables conjugadas, como momento y posición de la partícula, el resultado viene afectado por una determinada imprecisión. En el caso de posición y momento dicha imprecisión es mayor o igual que $\hbar/2$.

La incertidumbre a que hace mención este principio, no tiene que ver con la calidad de los aparatos con los que se realizan las medidas experimentales, es una incertidumbre originada por la naturaleza dual (onda-partícula) de la materia y por el propio hecho de medir y por lo tanto de perturbar el sistema.

El principio de incertidumbre puede establecerse entre cualquier pareja de observables complementarias, cuyos operadores no conmutan. Es frecuente hacer mención en este caso de la relación de incertidumbre energía-tiempo, que se suele expresar de la forma, $\Delta E \Delta t \geq \hbar$. Sin embargo, esta relación posee un origen diferente, ya que para aplicar el principio de incertidumbre, el conmutador de los operadores de la energía y el tiempo debe de ser diferente de cero. Sin embargo, no existe operador para el tiempo en Mecánica Cuántica. El tiempo es un parámetro, no una observable, por lo tanto estrictamente hablando no existe relación de incertidumbre entre E y t. En la ecuación $\Delta E \Delta t \geq \hbar$, Δt , no tiene el significado de tiempo en general, sino de tiempo de vida media de un estado de energía E. El significado de esta ecuación es el siguiente: Para un cierto estado, su energía ($E + \Delta E$) y su tiempo de vida media ($\tau + \Delta t$), están sometidos a una cierta incertidumbre cuya magnitud viene dada por la relación $\Delta E \Delta t \geq \hbar$.

Centrándonos en el ejemplo de la ecuación (2.64), diremos que la posición y el momento de una partícula no pueden ser determinados con una precisión inferior a $\hbar/2$. Si realizamos un experimento en el que medimos con gran precisión la velocidad (momento) de la partícula, $\Delta p_x \approx 0$, pero en este caso, y según la ecuación (2.64), la incertidumbre en su posición sería enorme. Lo contrario ocurriría si medimos con gran precisión la posición de la partícula.

La base de toda ciencia es el determinismo, es decir a toda acción le corresponde una reacción perfectamente determinada por las leyes de la naturaleza, luego si somos capaces de deducir dichas leyes, seremos capaces de predecir con precisión cualquier fenómeno. Pero la Mecánica Cuántica nos dice, que no es posible predecir con precisión sucesos individuales, sino solo probabilidades. Así, ante una partícula que sufre difracción no podremos conocer su trayectoria, y solo podremos hablar de la probabilidad de que dicha partícula pueda ser localizada en una posición determinada. Esta interpretación probabilística ha dado lugar a que muchos filósofos y científicos propusieran que el

determinismo debería ser abandonado como base de toda ciencia. Esta idea ha dado lugar a especulaciones y extrapolaciones de tipo filosófico y religioso carentes de todo fundamento científico.

La interpretación que hoy día se acepta sobre el principio de incertidumbre, matiza los abusos que contra el determinismo se han realizado. En el principio de incertidumbre va implícita la idea de querer seguir interpretando con conceptos clásicos el mundo microscópico. En efecto, ya comentamos que el concepto de *trayectoria de una partícula*, no tienen sentido en Mecánica Cuántica, dada la dualidad onda-partícula de la materia y la radiación. La cuestión, por lo tanto, no es que en una experiencia seamos incapaces de predecir con precisión y de forma simultánea el momento y la posición de la partícula, la cuestión es que estas magnitudes nos describen la trayectoria de una partícula clásica, lo que los postulados de la Mecánica Cuántica nos dicen que es imposible. El principio de incertidumbre es en realidad una consecuencia de los postulados. Mientras que no se conozca la naturaleza exacta de la materia y de la radiación, lo único de lo que dispone la ciencia, es de un modelo matemático probabilístico, que es la Mecánica Cuántica.

La Mecánica Cuántica no nos da una interpretación “lógica” de la naturaleza, entendiendo por interpretación “lógica”, una interpretación clásica. Nuestro razonamiento está basado en dicha lógica-clásica y no podemos prescindir de ella. Sin embargo, la Mecánica Cuántica es un modelo matemático que permite explicar el comportamiento de la naturaleza a escala atómica y subatómica, donde la lógica-clásica falla.

Apéndice 2.1. Justificación de la ecuación de Schrödinger.

Vamos a analizar la deducción de la ecuación de Schrödinger, aunque lo haremos solo con la parte estacionaria no dependiente del tiempo. La ecuación de propagación de una onda estacionaria que se mueve a una velocidad v en un medio isotrópico (ecuación de Maxwell) es:

$$\nabla^2 \psi + \frac{4\pi^2 v^2}{\lambda^2} \psi = 0 \quad (2.65)$$

Según de Broglie; $E = h\nu = pv$ (v es la velocidad de la onda), y $p = h/\lambda$, luego $h\nu = hv/\lambda$, por lo que $\nu = v/\lambda$.

Usando esta relación, y $1/\lambda = p/h$, se obtiene que

$$\frac{4\pi^2 v^2}{\lambda^2} = \frac{4\pi^2 v^2}{v^2 \lambda^2} = \frac{4\pi^2}{\lambda^2} = \frac{4\pi^2 p^2}{h^2} = \frac{p^2}{\hbar^2} \quad (2.66)$$

por lo que la ecuación 2.65 puede ponerse como

$$\nabla^2 \psi + \frac{p^2}{\hbar^2} \psi = \nabla^2 \psi + \frac{2m(E - V)}{\hbar^2} \psi = 0 \quad (2.67)$$

Donde se ha supuesto que la energía total, E es la suma de la energía cinética T , y potencial V , y que la energía cinética es $T = p^2/2m$. La ecuación resultante, reordenada, no es sino la ecuación de Schrödinger

$$E\psi = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right] \psi = H\psi \quad (2.68)$$

La justificación de la ecuación dependiente del tiempo es más compleja y no se verá. La ecuación de Schrödinger mezcla los conceptos de onda y partícula, en cualquier caso, hoy día la ecuación de Schrödinger se postula.

CUESTIONES:

- 1) Que sentido físico puede atribuirse a la función de onda de un sistema, y que relación posee dicha función con el concepto clásico de trayectoria de una partícula.
- 2) Sea ψ la función de onda de un sistema, y A un operador relacionado con determinada observable con sentido físico, por ejemplo la energía o la posición de la partícula. ¿Qué valores se obtendrán cuando se efectúan medidas de dicha observable?.
- 3) Sean ψ_n y ψ_m dos funciones propias diferentes de un mismo operador hermítico, ¿Qué relación debe existir entre ellas?.
- 4) Sean ψ_1 y ψ_2 dos funciones propias de cierto operador H. Indicar si la función $\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2$, es o no función propia de dicho operador.
- 5) Que se entienden por estados degenerados.
- 6) ¿Cuándo es cero la indeterminación de una observable?.
- 7) ¿Cual es la condición imprescindible para que dos observables puedan ser determinadas simultáneamente?.
- 8) Si $D = d/dx$, demuestre que $(D+x)(D-x) = D^2 - x^2 - 1$.

PROBLEMAS

- 1) Justifíquese la simetría o asimetría de las funciones:
a) $\Psi(x) = \cos(x)$ b) $\Psi(x) = 1/\sin(x)$ c) $\Psi(x) = (13+x)(13-x)$
d) $\Psi(x) = \exp(-ax^2)$ e) $\Psi(x) = F(x)F(-x)$ f) $\Psi(x) = x^3(x-4)$.
- 2) Sean los operadores: $\frac{\partial}{\partial x}$ y $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$
Hállese si las siguientes funciones son, o no, funciones propias de dichos operadores:
a) x^a b) $\log(ax)$ c) e^{ax} d) $\cos(ax)$ e) $\cos(ax) + i \sin(ax)$
- 3) Determinése bajo qué condiciones la función $f(x) = \exp(-ax^2)$, es función propia del operador $A = (bx^2 - d^2/dx^2)$ donde b es una constante. Calcúlese, en dicho caso, su valor propio y normalice la función.
- 4) Demuéstrese que en el intervalo $0 \leq \phi \leq 2\pi$, las funciones $\psi_n = N e^{in\phi}$, donde $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, forman un conjunto ortogonal. Determinar la constante de normalización de estas funciones.
- 5) Supóngase una partícula sometida a un campo de potenciales. En qué condiciones es posible conocer simultáneamente su impulso y su energía.
- 6) Calcular los conmutadores $[d^2/dx^2, x]$ y $[d^2/dx^2, x^2]$.
- 7) Determina los conmutadores $[H, p_x]$ y $[H, x]$, donde $H = [p_x^2 + p_y^2 + p_z^2]/2m + V$, para
a) $V = \text{constante}$
b) $V = kx^2/2$
c) $V = e^2/r$
Datos: $p_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ $r = [x^2 + y^2 + z^2]^{1/2}$