

BIBLIOGRAFÍA:

- * “Físico Química” G.W. Castellán
- * “Fisicoquímica” I.N. Levine
- * “Química Cuántica” I.N. Levine
- * “Química General” R.H. Petrucci, W.S. Harwood y F.G. Herring
- * “Estructura atómica y enlace químico” J. Casabó i Gispert
- * “Química Física” T. Engel y P. Reid

CONTENIDOS DEL TEMA:

- 2.1. Introducción.
- 2.2. Dualidad onda-partícula.
- 2.3. El principio de incertidumbre de Heisenberg.
- 2.4. La onda clásica.
- 2.5. Ecuación de Schrödinger.
- 2.6. Análisis mecanocuántico de sistemas.

Repaso: números y funciones complejos, diferenciales, derivación, integración

2.1.- INTRODUCCIÓN

Entre 1913 y 1925 se intenta aplicar la Teoría atómica de Bohr a átomos con más de un electrón y a moléculas. Sin embargo, fracasaron todos los intentos para derivar los espectros de tales sistemas utilizando extensiones de la teoría de Bohr, si bien sí explica el comportamiento del átomo de hidrógeno y sistemas hidrogenoides. Poco a poco, llegó a ponerse de manifiesto que las ideas de Bohr eran sólo aproximaciones a una teoría atómica universalmente aplicable: la *nueva mecánica cuántica*.

Aproximadamente una década después del modelo de Bohr, el desarrollo de dos ideas clave propiciaron una nueva aproximación a la mecánica cuántica: la **dualidad onda-partícula** y el **principio de incertidumbre**. La nueva mecánica cuántica aparece en 1925 y es propuesta simultáneamente bajo dos puntos de partida diferentes pero con resultados totalmente equivalentes: la propuesta por W. Heisenberg (*Mecánica de Matrices*) y la propuesta por E. Schrödinger (*Mecánica Ondulatoria*).

2.2.- DUALIDAD ONDA-PARTÍCULA

En el tema anterior se mostró la naturaleza dual de la luz, algunos fenómenos son explicables a partir de propiedades ondulatorias (difracción e interferencias) y para explicar otros se tiene que recurrir a una naturaleza corpuscular de la luz (efecto fotoeléctrico, efecto Compton).

En 1924, L. De Broglie, considerando la naturaleza de la luz y de la materia, formuló la siguiente hipótesis:

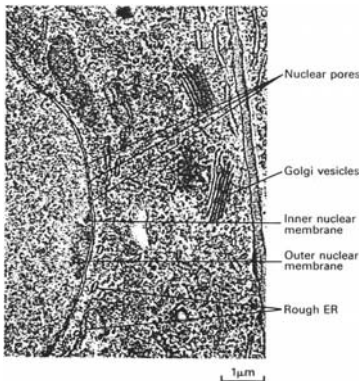
- Igual que la luz muestra una dualidad onda-corpúsculo, la materia, que presenta una naturaleza corpuscular, debe mostrar propiedades ondulatorias bajo ciertas condiciones.

- Así, toda partícula material en movimiento debe llevar asociada una longitud de onda.
- Para el cálculo de dicha longitud de onda se basó en las ecuaciones de Einstein para describir el momento cinético del fotón ($p=h/\lambda$). De forma análoga, propone que para una partícula con masa m y velocidad v , su longitud de onda asociada vendrá dada por la ecuación:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} = \frac{h}{p}$$

El movimiento de cualquier partícula material se puede contemplar como un proceso ondulatorio

La atrevida hipótesis de De Broglie fue experimentalmente confirmada en 1927 por Davisson y Germer, que observaron efectos de difracción cuando un haz de electrones se reflejaba en un cristal de níquel. Efectos de difracción similares se han observado para otras partículas microscópicas, como: neutrones, protones, átomos de helio y moléculas de hidrógeno; lo cual indica que la hipótesis de De Broglie se aplica a “todas” las partículas materiales y no sólo a los electrones. El comportamiento ondulatorio de las partículas microscópicas ha permitido el desarrollo de algunas técnicas instrumentales que permiten obtener información de estructuras microscópicas y moleculares, como: microscopía electrónica, difracción de electrones y neutrones.



Micrografía electrónica del interior de una célula de *Arabidopsis* (planta).

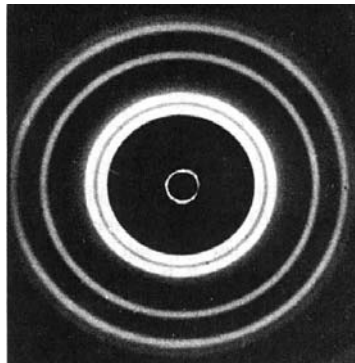


Diagrama de difracción de electrones al pasar a través de una lámina de aluminio.

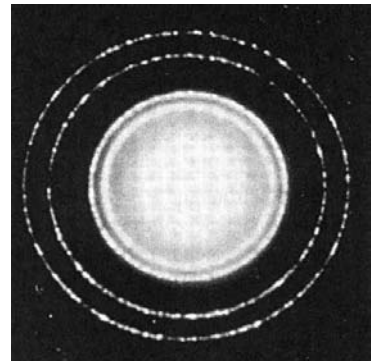
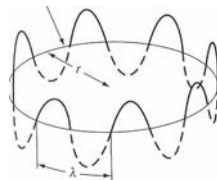


Diagrama de difracción de rayos X al pasar a través de una lámina de aluminio.

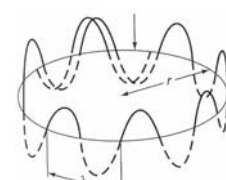
* Hipótesis de De Broglie como argumento físico de la órbita cuantizada de Bohr

$$mvr = \frac{nh}{2\pi}$$

Interferencia constructiva:
Circunferencia $2\pi r = n\lambda$



Interferencia destructiva:
Circunferencia $2\pi r \neq n\lambda$



El origen de la aparente contradicción de la naturaleza dual se encuentra en intentar describir entes microscópicos utilizando conceptos (onda y partícula) desarrollados para describir objetos macroscópicos y que, posiblemente, no sean aplicables a escala microscópica.

2.3.- EL PRINCIPIO DE INCERTIDUMBRE DE HEISENBERG

Las leyes de la física clásica permiten calcular el comportamiento de los sistemas macroscópicos con gran precisión. Durante la década de 1920, N. Bohr y W. Heisenberg llegaron a la conclusión de que la aparente dualidad onda-corpúsculo de la materia y de la radiación impone ciertas limitaciones en la información que se puede obtener acerca de un sistema microscópico.

Un ejemplo de estas limitaciones puede ser el intentar observar un electrón en un átomo de hidrógeno con un “supermicroscopio”. La resolución (tamaño mínimo capaz de distinguirse) de un microscopio es del orden de la dimensión de la longitud de onda de la radiación usada para la observación. Como el átomo de H tiene unas dimensiones de unos pocos ángstroms, la λ utilizada por el “supermicroscopio” sería de alrededor de 10^{-10} m y la energía de dicha radiación ($E=h\cdot c/\lambda$) sería de $2\cdot 10^{-15}$ J (12430 eV). Si tenemos en cuenta que la energía de ionización del H (energía necesaria para arrancar el electrón) es de $2,179\cdot 10^{-18}$ J (13,6 eV), vemos que al incidir la radiación (fotón) sobre el átomo éste quedaría ionizado impidiendo su visualización. Con este ejemplo se entiende el hecho de que es imposible realizar una medida sin interaccionar de alguna forma con el sistema. “*Para observar algo hay que perturbarlo*”. Esta perturbación va a ser muy importante en los sistemas atómicos pero prácticamente nula en los sistemas macroscópicos.

Los análisis y cálculos llevados a cabo (ver págs. 754-755 de “Fisicoquímica” Vol. II 5ª Ed. De I. Levine) permiten enunciar el **principio de incertidumbre de Heisenberg (1927)** como: Cuando se realizan medidas simultáneas de dos variables conjugadas, x e y , el límite de la precisión viene dado por:

$$\Delta x \cdot \Delta y \geq \frac{\hbar}{2} = \frac{h}{4\cdot\pi}$$

La incertidumbre, límite de precisión, se puede definir como: $\Delta x = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2}$.

Se entiende por variables conjugadas: aquéllas que están relacionadas por una, o varias, ley o transformación matemática. En el caso anterior el requisito es que el producto de unidades de ambas variables, x e y , sea igual a las unidades de la constante de Planck, h , que son de energía por tiempo (J·s). Ejemplos de variables conjugadas son: Energía y tiempo (E y t); posición y cantidad de movimiento (x y p_x , y y p_y , z y p_z).

La pequeña magnitud de la constante de Planck hace que el principio de incertidumbre no tenga consecuencias en sistemas macroscópicos, pero sí en sistemas atómicos. No se pueden determinar trayectorias definidas de los electrones, por lo que las órbitas del modelo de Bohr no podrían comprobarse experimentalmente en caso de que existieran.

2.4.- LA ONDA CLÁSICA

* **Onda:** Es una perturbación que es función de la posición y del tiempo y se propaga con una velocidad, v . Ejemplos de onda : Vibraciones de una cuerda, olas en la superficie del agua, el sonido, la radiación electromagnética (campos eléctricos y magnéticos oscilantes), ...

* **Ecuación general de la onda:**

$$\boxed{\frac{\partial^2 D}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 D}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 D}{\partial z^2} = \frac{1}{v^2} \cdot \frac{\partial^2 D}{\partial t^2}}$$

v : Velocidad de propagación
 D : Desplazamiento de la onda. Cualquier función de la posición y del tiempo que represente la onda.

* Para que una función $D(x,y,z,t)$ describa una onda concreta, además de cumplir la ecuación general de la onda, debe cumplir unas determinadas condiciones de contorno correspondientes a esa onda concreta.

* **Tipos de onda:**

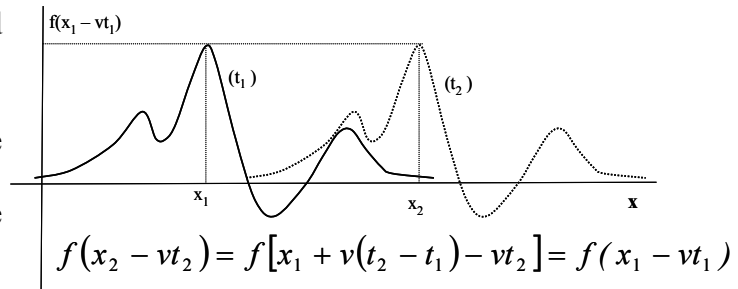
+ **Onda progresiva:** Es una función de la posición y del tiempo que se desplaza con una velocidad constante y sin cambiar de forma. Ej.: Onda progresiva monodimensional

desplazándose con una velocidad

$$v \text{ cte.: } f(x,t) = f(x \pm vt) = f(z)$$

$f(x-vt) \equiv$ Onda progresiva que se desplaza hacia $+x$

$f(x+vt) \equiv$ Onda progresiva que se desplaza hacia $-x$



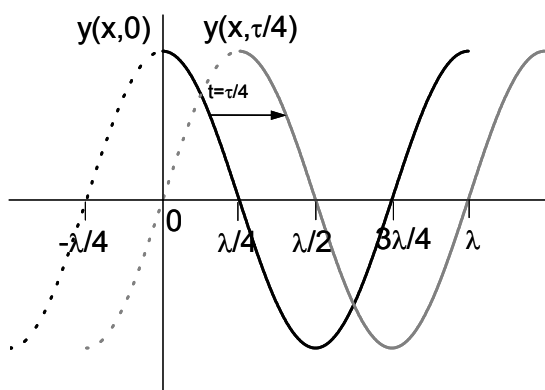
+ **Onda armónica:** Es una onda progresiva cuyo perfil presenta un patrón repetitivo.

λ : Longitud de onda: longitud del patrón.

τ : Periodo: Tiempo que tarda en repetirse el patrón en un punto. $\tau = \lambda/v$

ν : Frecuencia: N° de patrones que pasan por un punto por unidad de tiempo. $\nu = 1/\tau$

Ejemplo: ***Onda armónica sinusoidal.*** (Onda armónica más sencilla):



$$\boxed{y = y_0 \cdot \cos\left(2\pi\left(\frac{x}{\lambda} - \nu \cdot t\right)\right) = f(x - v \cdot t)}$$

* Perfil de la onda a $t=0$:

$$y(x,0) = y_0 \cdot \cos\left(\frac{2\pi \cdot x}{\lambda}\right)$$

* Perfil de la onda a $t=1/4\nu = \tau/4$:

$$y(x, \tau/4) = y_0 \cdot \cos\left(2\pi\left(\frac{x}{\lambda} - \nu \frac{1}{4\nu}\right)\right)$$

$$y(x, \tau/4) = y_0 \cdot \cos\left(\frac{2\pi \cdot x}{\lambda} - \frac{\pi}{2}\right) = y_0 \cdot \sin\left(\frac{2\pi \cdot x}{\lambda}\right)$$

* Interferencia entre ondas:

Interferencias: Si en un punto del espacio coinciden dos ondas, el movimiento resultante es la suma de los movimientos ondulatorios causados por cada una de ellas.

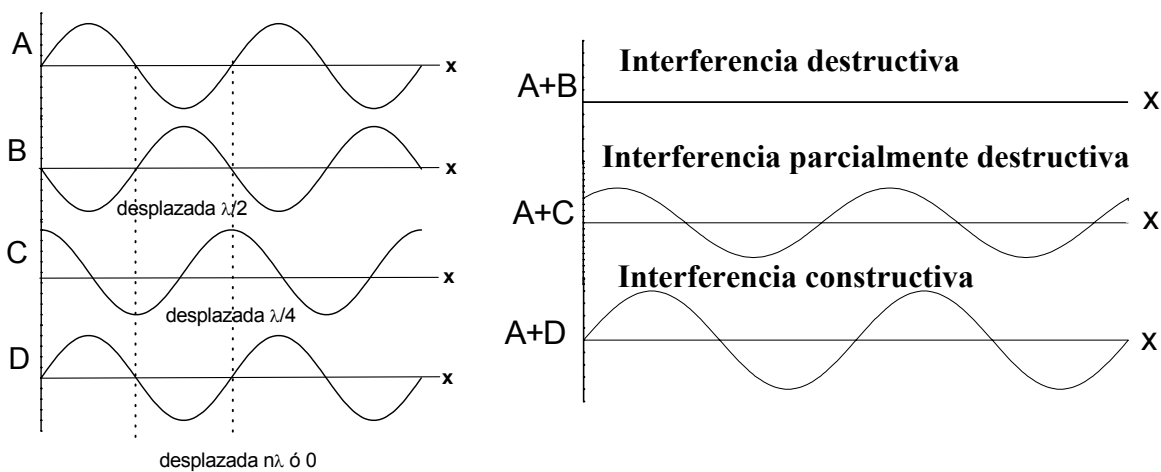
Se infiere del **Principio de superposición de ondas:** La onda resultante es la suma de las ondas que coinciden en el espacio.

$$D_3 = c_1 \cdot D_1 + c_2 \cdot D_2$$

D_1 y D_2 : Soluciones linealmente independientes de la ecuación general de onda.

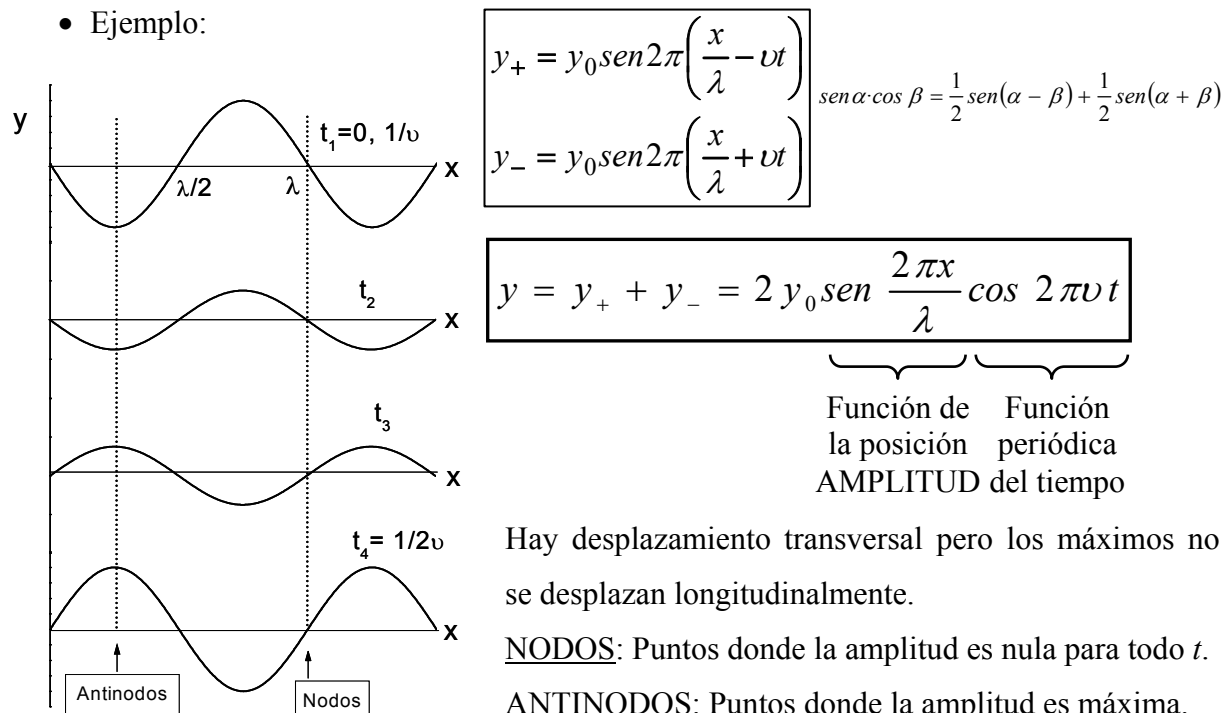
c_1 y c_2 : Constantes arbitrarias. Se particularizan por las condiciones de contorno.

- Ejemplo: 2 ondas armónicas, con igual frecuencia y amplitud pero distinta fase, que coinciden en un punto del espacio.



+ **Onda estacionaria:** Se origina por la superposición de dos ondas progresivas armónicas que viajan en sentidos opuestos con la misma amplitud y velocidad.

• Ejemplo:



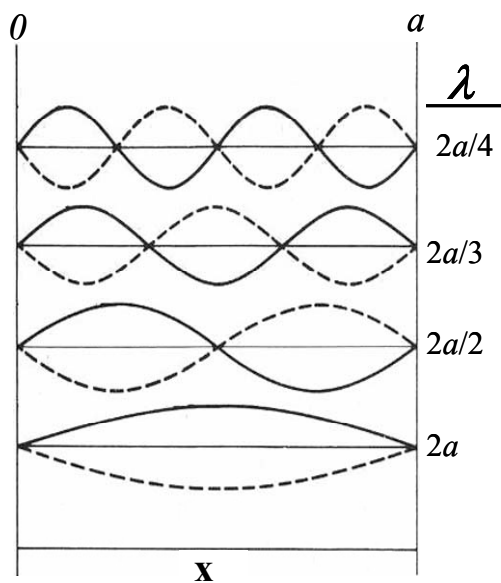
Hay desplazamiento transversal pero los máximos no se desplazan longitudinalmente.

NODOS: Puntos donde la amplitud es nula para todo t .

ANTINODOS: Puntos donde la amplitud es máxima.

***Ondas estacionarias limitadas espacialmente:**

Ej.: Vibraciones de una cuerda fija por los extremos, 0 y a.



$$y = 2y_0 \sin \frac{2\pi x}{\lambda} \cos 2\pi \nu t$$

La onda debe valer siempre 0 para $x = 0$ y $x = a$

$$\begin{array}{l} x = 0 \longrightarrow y = 0 \\ x = a \longrightarrow y = 0 \end{array}$$

Condiciones de contorno

Estas condiciones de contorno sólo se cumplen cuando: $\sin \frac{2\pi a}{\lambda} = 0 \Leftrightarrow \frac{2\pi a}{\lambda} = n\pi \quad (n=1, 2, 3, \dots)$

Por lo que: $\lambda = \frac{2a}{n}$

Cada valor de n corresponde a un modo normal de vibración.

*** Promedio temporal de una onda:**

Si v no depende del tiempo (onda progresiva) la función desplazamiento, D , se puede expresar como un producto de una función de las coordenadas, $\psi(x,y,z)$, y una función periódica del tiempo, $e^{i2\pi \nu t}$, donde ν es la frecuencia de la onda e i el número imaginario ($\sqrt{-1}$); por lo que se tiene: $D = \psi(x,y,z) \cdot e^{i2\pi \nu t}$. Es lo que se conoce como “*Método de Separación de variables*”.

Puede observarse que el valor de D se repite en un punto de coordenadas x,y,z con una frecuencia ν , o cada periodo $\tau = 1/\nu$. Así para:

$$t=0, \quad e^{i2\pi \nu t} = e^0 = 1 \text{ y } D = \psi$$

$t = \tau = 1/\nu, \quad e^{i2\pi \nu t} = e^{i2\pi} = 1 \text{ y } D = \psi$; ya que la fórmula de Euler es: $e^{\pm ix} = \cos x \pm i \cdot \sin x$; por lo que e^{ix} tiene un periodo de 2π .

Según el **Teorema del valor medio**, el promedio de D en un intervalo de tiempo igual a un periodo τ , viene dado por: $\langle D \rangle = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau D \cdot dt = \frac{\psi(x,y,z)}{\tau} \int_0^\tau e^{i2\pi \nu t} \cdot dt = 0$. El resultado es igual a cero, ya que, para cualquier coordenada, en un periodo completo D toma valores positivos la mitad del tiempo y los mismos valores pero negativos la otra mitad del tiempo.

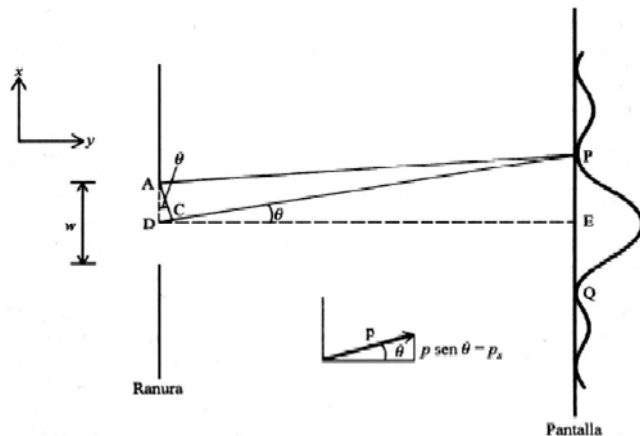
Para obtener mayor información se puede calcular el valor promedio del cuadrado de los valores de la función D : $\langle |D|^2 \rangle = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau |D|^2 \cdot dt$ (valor cuadrático medio de D)

Como D es una función compleja, el cuadrado se calcula multiplicando a la función D por su conjugado complejo, D^* : $|D|^2 = D^* \cdot D$. Así: $|D|^2 = D^* \cdot D = \psi^* \cdot e^{-i2\pi \nu t} \cdot \psi \cdot e^{i2\pi \nu t} = \psi^* \cdot \psi = |\psi|^2$.

$$\text{Por lo que: } \langle |D|^2 \rangle = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau |D|^2 \cdot dt = \frac{1}{\tau} |\psi|^2 (\tau - 0) = |\psi|^2$$

El valor promedio del cuadrado de los valores absolutos del desplazamiento de la onda viene dado por el cuadrado de la parte espacial de la onda: $\langle |D|^2 \rangle = |\psi|^2$

ψ se denomina *amplitud* de la onda, y su cuadrado, $|\psi|^2$, es la intensidad de la onda.



Difracción en una ranura. La curva muestra la intensidad de la onda en los distintos puntos de la pantalla. (“Fisicoquímica”, I. Levine, sección 18.5)

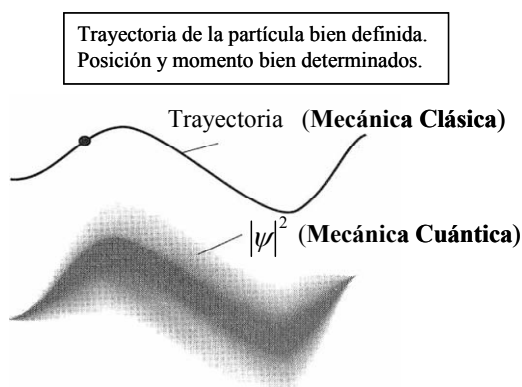
Tanto un haz de luz como de partículas atómicas (electrones) al pasar por una ranura de anchura similar a la λ de la radiación electromagnética o de la onda asociada a las partículas, debido a la difracción, da un patrón de interferencia como el que se representa en la figura.

La cantidad de electrones que llegan a un determinado punto de la pantalla está gobernada por la interferencia entre las

ondas asociadas a los electrones. Así, la intensidad de la onda determina la probabilidad de que lleguen electrones a un punto determinado de la pantalla, por lo que a la amplitud de la onda asociada a una partícula se le denomina **amplitud de probabilidad**.

2.5.- ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER

El estado de un sistema macroscópico en mecánica clásica se define especificando todas las fuerzas que actúan y todas las posiciones y momentos de las partículas del sistema; esto



Trayectoria de la partícula bien definida.
Posición y momento bien determinados.

No puede haber una trayectoria precisa.
Sólo **probabilidad** de encontrar la partícula en un punto determinado en un instante dado. $|\psi|^2$

permite predecir con certeza el estado futuro de dicho sistema a partir del conocimiento del estado presente. El conocimiento necesario para especificar el estado de un sistema microscópico es imposible obtenerlo en mecánica cuántica, como lo indica el principio de incertidumbre de Heisenberg. Por lo tanto, el estado de un sistema mecano-cuántico implica siempre menos información que en mecánica clásica.

El método planteado por la mecánica ondulatoria de Schrödinger consiste en el uso de una función matemática (Ψ , psi mayúscula), que define el estado de un sistema, y de una serie de reglas que permiten el cálculo del comportamiento del sistema. La mecánica cuántica de Schrödinger **no** es deducible, se formula por **postulados**: “proposiciones cuya verdad se admite sin pruebas y que son necesarias para servir de base en ulteriores razonamientos”.

* **PRIMER POSTULADO:**

A/ El estado de un sistema está definido por una función de las coordenadas y del tiempo, $\Psi(x,y,z,t)$, que se denomina **función de onda** o *función de estado* y que se describe como una *amplitud de probabilidad*.

Para un sistema formado por 1 partícula: $\Psi = \Psi(x,y,z,t)$

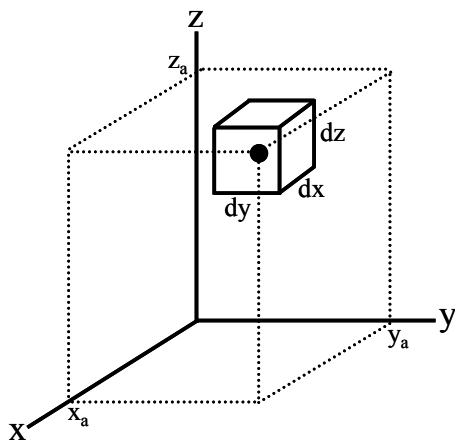
Para un sistema formado por n partículas: $\Psi = \Psi(x_1,y_1,z_1, x_2,y_2,z_2,\dots, x_n,y_n,z_n,t)$

En general, Ψ puede ser una función compleja: $\Psi(x,y,z,t) = u(x,y,z,t) + i \cdot v(x,y,z,t)$.

Así, el complejo conjugado de Ψ , Ψ^* , será: $\Psi^*(x,y,z,t) = u(x,y,z,t) - i \cdot v(x,y,z,t)$; y su cuadrado, $|\Psi|^2$, será: $|\Psi|^2 = \Psi \cdot \Psi^* = u^2(x,y,z,t) + v^2(x,y,z,t)$, que siempre es una **función real** de las coordenadas y del tiempo.

B/ Interpretación física de la función de onda, Ψ :

M. Born, en 1926, postuló que la función valor absoluto de Ψ al cuadrado, $|\Psi|^2$, es la **densidad de probabilidad** (probabilidad por unidad de volumen) *de encontrar el sistema de partículas en unas coordenadas del espacio.*



Para unas coordenadas determinadas, (x,y,z) , el producto: $\Psi \cdot \Psi^* d\tau = \Psi \cdot \Psi^* dx dy dz$ es la probabilidad de que en un instante t el sistema se encuentre situado en el elemento de volumen $d\tau$, ($=dx dy dz$), en torno a la posición x,y,z .

La probabilidad para encontrar a una partícula del sistema en un instante t entre las coordenadas x_1 y x_2 , y_1 y y_2 , z_1 y z_2 viene dada por:

$$Pr(x_1 \leq x \leq x_2; y_1 \leq y \leq y_2; z_1 \leq z \leq z_2) = \int_{x_1}^{x_2} \int_{y_1}^{y_2} \int_{z_1}^{z_2} \Psi^*(x,y,z,t) \Psi(x,y,z,t) dx dy dz$$

La probabilidad para todos los valores posibles de las coordenadas (todo el espacio accesible) tiene que ser 1; por lo que se tiene que cumplir: $\int \Psi^* \cdot \Psi d\tau = 1$

Esta expresión se conoce como *condición de normalización*; y cuando la función Ψ cumple dicha expresión se dice que **Ψ está normalizada**.

Si una función de onda Ψ no está normalizada, se puede multiplicar por una constante, C , de tal forma que el producto $C \cdot \Psi$ satisfaga la condición de normalización:

$$\int (C \cdot \Psi)^* \cdot (C \cdot \Psi) \cdot d\tau = |C|^2 \int \Psi^* \cdot \Psi \cdot d\tau = 1 ; \text{ a esto se le llama "normalizar" la función.}$$

La función de onda Ψ debe cumplir tres condiciones para ser físicamente *aceptable*, es decir, para que pueda representar un sistema físico:

- **Función unívoca:** Un único valor para cada valor de las variables independientes. La probabilidad no puede tener dos o más valores para un mismo punto.
- **Función continua:** Tanto la función Ψ como su primera derivada no deben presentar discontinuidades. Esto viene impuesto porque, como se verá, la función de onda debe satisfacer la ecuación de Schrödinger, que implica las segundas derivadas.
- **Función de cuadrado integrable:** La integral $\int \Psi^* \Psi d\tau$ debe tener un valor finito. La probabilidad total no puede ser infinita, una vez normalizada la función de onda la probabilidad total será igual a la unidad.

APÉNDICE: Álgebra de operadores

* **Definición de operador:** Es un símbolo que representa un determinado procedimiento matemático por el que se cambia una función en otra. Un operador puede estar definido por cualquier tipo de operación matemática o combinación de ellas. Ejemplos:

- Operador multiplicación por x : $\hat{x}w(x, y, z) = x \cdot w(x, y, z)$, que actúa sobre la función, multiplicándola por x .
- Operador derivada con respecto a x : $\frac{\partial}{\partial x}$, que actúa sobre la función calculando su derivada parcial con respecto a x .
- Operador *laplaciana* en coordenadas cartesianas: $\nabla^2 \equiv \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$, que actúa sobre la función calculando la suma de sus segundas derivadas parciales con respecto a cada una de las coordenadas cartesianas.

* **Propiedades de los operadores:**

- **Suma de operadores:** $(\hat{\alpha} + \hat{\beta})w = \hat{\alpha}w + \hat{\beta}w$. Es **conmutativa**:

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

- **Producto de operadores:** $\hat{\alpha}\hat{\beta}w = \hat{\alpha}(\hat{\beta}w)$. **No** siempre es **conmutativo**:

+ Si $\hat{\alpha}\hat{\beta}w = \hat{\alpha}(\hat{\beta}w) \neq \hat{\beta}\hat{\alpha}w = \hat{\beta}(\hat{\alpha}w)$, se dice que $\hat{\alpha}$ y $\hat{\beta}$ no conmutan entre sí.

Ejemplo: Sean $\hat{\alpha} \equiv x$; $\hat{\beta} \equiv d/dx$; $\hat{\alpha}\hat{\beta}w = x \cdot \frac{dw}{dx}$ y $\hat{\beta}\hat{\alpha}w = \frac{d(x \cdot w)}{dx} = w + x \cdot \frac{dw}{dx}$;

ambos productos no coinciden, por lo que estos operadores no conmutan entre sí.

+ Si $\hat{\alpha}\hat{\beta}w = \hat{\alpha}(\hat{\beta}w) = \hat{\beta}\hat{\alpha}w = \hat{\beta}(\hat{\alpha}w)$, se dice que $\hat{\alpha}$ y $\hat{\beta}$ conmutan entre sí.

- Conmutador de operadores: Se define como $[\hat{\alpha}, \hat{\beta}] = \hat{\alpha}\hat{\beta} - \hat{\beta}\hat{\alpha} = \gamma$. Si $\gamma=0$ los operadores conmutan entre sí, de otra forma, $\gamma \neq 0$ y se dice que los operadores no conmutan entre sí. En el ejemplo anterior, $\hat{\alpha} \equiv x$; $\hat{\beta} \equiv d/dx$, $\gamma = -1$.

- Cuadrado de operadores: $\hat{\alpha}^2 w = \hat{\alpha}(\hat{\alpha}w)$. Ejemplo: $\hat{\beta} \equiv \frac{d}{dx}$; $\hat{\beta}^2 w = \frac{d}{dx} \left(\frac{dw}{dx} \right) = \frac{d^2 w}{dx^2}$

- Operador lineal: Es aquel operador, $\hat{\alpha}$, que al operar sobre 2 o más funciones (operandos) diferentes, w_1, w_2, \dots , cumple la siguiente relación:

$$\hat{\alpha}(c_1 w_1 + c_2 w_2 + \dots) = c_1 \hat{\alpha} w_1 + c_2 \hat{\alpha} w_2 + \dots, \text{ donde } c_1, c_2, \dots \text{ son constantes.}$$

$$\text{Ejemplo de operador lineal: } \hat{\alpha} \equiv \frac{d}{dx} \longrightarrow \frac{d}{dx}(c_1 w_1 + c_2 w_2) = c_1 \frac{dw_1}{dx} + c_2 \frac{dw_2}{dx}$$

$$\text{Ejemplo de operador no lineal: } \hat{\beta} \equiv e^w \longrightarrow e^{(c_1 w_1 + c_2 w_2)} = e^{c_1 w_1} \cdot e^{c_2 w_2} \neq c_1 e^{w_1} + c_2 e^{w_2}$$

Todos los operadores en la mecánica cuántica son lineales.

Los operadores básicos en mecánica cuántica son dos:

- Operadores posición: $\hat{x} \equiv x$; $\hat{y} \equiv y$; $\hat{z} \equiv z$
- Operadores momento: $\hat{p}_x \equiv -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$; $\hat{p}_y \equiv -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}$; $\hat{p}_z \equiv -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}$
- Funciones propias (autofunciones) y valores propios (autovalores) de operadores: Si un operador, $\hat{\alpha}$, al operar sobre una determinada función, f , cumple que: $\hat{\alpha}f = a \cdot f$, (ecuación de autovalores), siendo a una constante: al valor a se le llama **valor propio o autovalor** del operador y a la función f **función propia o autofunción** del operador. Cada operador tiene un conjunto de funciones propias y valores propios. Si bien a cada función propia de un operador le corresponde un único valor propio, sí puede haber más de una autofunción de un operador con el mismo autovalor (*degeneración*).
- Operador hermítico: Un operador $\hat{\alpha}$ se dice que es hermítico si cumple la expresión:

$$\int f^* (\hat{\alpha}f) d\tau = \int f (\hat{\alpha}f)^* d\tau, \text{ donde } f \text{ es una autofunción del operador y la integral se extiende a todo el espacio de dicha función.}$$

Otra forma de definir un operador hermítico, deducible de la anterior, es: aquél cuyos valores propios son cantidades reales. Demostración:

$$\text{Sea: } \left\{ \begin{array}{l} \hat{\alpha}f = a \cdot f \\ \hat{\alpha}f^* = a^* \cdot f^* \end{array} \right\} \quad \left\{ \begin{array}{l} \int f^* \cdot (\hat{\alpha}f) \cdot d\tau = \int f^* \cdot (a \cdot f) \cdot d\tau = a \cdot \int f^* \cdot f \cdot d\tau \\ \int f \cdot (\hat{\alpha}f)^* \cdot d\tau = \int f \cdot (a \cdot f)^* \cdot d\tau = \int f \cdot a^* \cdot f^* \cdot d\tau = a^* \cdot \int f \cdot f^* \cdot d\tau \end{array} \right.$$

De esta forma, para que se cumpla la condición de operador hermítico el autovalor a tiene que ser igual a su conjugado a^* , y esto sólo se da cuando la constante a es una cantidad real ($a = a^*$).

* **SEGUNDO POSTULADO:**

A/ A cada *variable dinámica* u *observable* del sistema mecanocuántico le corresponde un *operador lineal y hermítico*.

+ Construcción de los operadores mecanocuánticos:

- 1.- Se escribe la expresión clásica para el observable concreto en función de las coordenadas de posición y de los momentos (x y p_x , para una dimensión).
- 2.- Se sustituye cada una de las coordenadas de posición por el operador mecanocuántico básico posición (para x , $\hat{x} \equiv x$), y los momentos por el operador básico momento (para p_x , $\hat{p}_x \equiv -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$).

Ejemplo: Observable: Energía (E) \longrightarrow Operador hamiltoniano (\hat{H})

Para un sistema de 1 partícula en 3 dimensiones:

$$1.- E = \frac{1}{2}mv^2 + V(x, y, z) = \frac{p^2}{2m} + V(x, y, z) = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + V(x, y, z)$$

$$2.- \hat{H} = \frac{1}{2m} \left[\left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 + \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \right)^2 + \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \right)^2 \right] + V(x, y, z)$$

$$\hat{H} = \underbrace{\frac{-\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)}_{\text{Energía cinética } (\hat{E}_c)} + \underbrace{V(x, y, z)}_{\text{Energía potencial } (\hat{V})} = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x, y, z)$$

B/ El *valor medio o valor esperado*, $\langle A \rangle$, de cualquier observable físico, A , al que le corresponde un operador mecanocuántico, \hat{A} , está relacionado con la función de onda

del sistema, Ψ , a través de:

$$\boxed{\langle A \rangle = \frac{\int \Psi^* \hat{A} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau}}$$

Si Ψ está normalizada : $\langle A \rangle = \int \Psi^* \hat{A} \Psi d\tau$, ya que se cumple: $\int \Psi^* \Psi d\tau = 1$

Este valor medio tiene dos interpretaciones:

- El valor medio de un número muy elevado de medidas del observable físico sobre un único sistema.
- El valor medio de la medida del observable físico sobre un número muy grande de sistemas idénticos que están en el mismo estado definido por Ψ antes de la medida.

Si la función de onda del sistema, ψ_a , es una autofunción del operador \hat{A} , el valor medio del observable A es un valor *preciso* e igual al autovalor correspondiente a ψ_a :

Si $\hat{A}\psi_a = a\psi_a$, entonces: $\langle A \rangle = \int \psi_a^* \hat{A} \psi_a d\tau = \int \psi_a^* a \psi_a d\tau = a \int \psi_a^* \psi_a d\tau = a$.

* **TERCER POSTULADO:**

A/ La amplitud de probabilidad o función de onda de un sistema mecanocuántico,

$\Psi = \Psi(x, y, z, t)$, debe satisfacer la ecuación diferencial:

Ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo.

$$\hat{H}\Psi - i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = 0$$

\hat{H} es el operador hamiltoniano del sistema.

Para i partículas: $\hat{H} = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + V(x_i, y_i, z_i, t)$, donde ∇_i^2 es el operador laplaciana:

$$\nabla_i^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$$

Ej.: Ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo para 1 partícula en 3

$$\text{dimensiones: } \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z, t) \right] \Psi(x, y, z, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x, y, z, t)}{\partial t}$$

$$\text{o bien: } \frac{-\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z, t) \Psi(x, y, z, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

B/ Situación especial: Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

En muchos sistemas, tales como átomos o moléculas aisladas, las fuerzas que actúan sobre las partículas que lo forman dependen únicamente de sus coordenadas y no dependen del tiempo. Así, la energía potencial es sólo función de las coordenadas, $V = V(x, y, z)$ (estados estacionarios). En el caso de que la energía potencial, V , sea independiente del tiempo y sólo función de las coordenadas en un sistema de una partícula en 3 dimensiones, la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo es:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z) \right] \Psi(x, y, z, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x, y, z, t)}{\partial t}$$

Se puede observar que los operadores que actúan sobre Ψ a cada lado de la ecuación sólo dependen bien de las coordenadas (x, y, z) o bien del tiempo (t) . En este caso particular (estados estacionarios) la ecuación diferencial puede resolverse de forma más sencilla utilizando el método de ***separación de variables***: este método implica que la solución a la ecuación puede expresarse de la forma: $\Psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z) f(t)$.

Así, aplicando el método de separación de variables en la ecuación de Schrödinger:

$$\hat{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \implies \hat{H}(\psi \cdot f) = i\hbar \frac{\partial \psi \cdot f}{\partial t}, \text{ donde } \psi \text{ sólo depende de las coordenadas}$$

y f sólo del tiempo. Como el operador \hat{H} ya no depende del tiempo: $f\hat{H}\psi = \psi i\hbar \frac{df}{dt}$.

Reordenando y separando variables:

$$\frac{\hat{H}\psi}{\psi} = \frac{i\hbar \frac{df}{f dt}}$$

Como los miembros a cada lado de esta ecuación dependen exclusivamente de variables independientes, para que se cumpla esta igualdad ambos lados deben ser iguales a una constante que llamamos E y que corresponde a la energía del sistema. De esta forma obtenemos:

$$\frac{\hat{H}\psi}{\psi} = cte. = E \implies \boxed{\hat{H}\psi = E\psi} \quad \text{Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (para estados estacionarios)}$$

$\frac{i\hbar \frac{df}{f dt}}{f dt} = cte. = E$ Esta es una ecuación diferencial ordinaria que al integrarla se obtiene la solución: $\boxed{f = Ae^{-iEt/\hbar}}$, donde A es una constante.

Así se obtiene que la función de onda para estados estacionarios de un sistema es:

$$\boxed{\Psi = \psi \cdot e^{-iEt/\hbar}}, \text{ donde la constante } A \text{ se ha incluido en } \psi.$$

Las distintas soluciones $\psi_i(x,y,z)$ de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo son *funciones de onda independientes del tiempo* que describen **estados estacionarios**, también llamadas *funciones de estado*.

Se observa que la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo es una *ecuación de autovalores para el operador hamiltoniano*. Por lo tanto, como se dice en el segundo postulado, las distintas soluciones a la ecuación, ψ_i , serán funciones propias del operador y los valores propios correspondientes, E_i , son los valores precisos de la energía en los distintos estados estacionarios del sistema.

En un sistema en estado estacionario definido por una de las funciones ψ_i se cumple:

- La función de densidad de probabilidad es sólo función de las coordenadas y no del

tiempo: $\boxed{\Psi^* \Psi = \psi^* \cdot \psi \cdot e^{iEt/\hbar} \cdot e^{-iEt/\hbar} = \psi^* \cdot \psi}$

- Para un estado estacionario del sistema descrito por la función de estado ψ_i el valor de su energía es un valor preciso e igual al autovalor correspondiente, E_i :

+ Si calculamos el valor esperado o promedio de la energía :

$$\langle E \rangle = \int \psi_i^* \hat{H} \psi_i d\tau = \int \psi_i^* E_i \psi_i d\tau = E_i \int \psi_i^* \psi_i d\tau = E_i$$

+ Si calculamos el valor medio del cuadrado de la energía:

$$\langle E^2 \rangle = \int \psi_i^* \hat{H}^2 \psi_i d\tau = \int \psi_i^* \hat{H} (E_i \psi_i) d\tau = E_i \int \psi_i^* \hat{H} \psi_i d\tau = E_i^2 \int \psi_i^* \psi_i d\tau = E_i^2$$

+ La desviación estándar o incertidumbre en la energía es: $\Delta E = \sqrt{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2} = 0$

Por lo tanto, *para un estado del sistema cuya función de estado ψ sea una función propia o autofunción de un determinado operador, el observable correspondiente tendrá un valor preciso y exacto, que es igual a su autovalor.*

* Base matemática del principio de incertidumbre:

Si un estado del sistema tiene una función de estado ψ_i que es una función propia a la vez de dos operadores distintos, \hat{A} y \hat{B} , puede demostrarse que dichos operadores conmutan entre sí. Demostración:

Al ser ψ_i función propia de ambos operadores: $\hat{A}\psi_i = a_i\psi_i$ y $\hat{B}\psi_i = b_i\psi_i$

Calculando el conmutador $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$ al operar sobre ψ_i :

$$[\hat{A}, \hat{B}]\psi_i = \hat{A}(\hat{B}\psi_i) - \hat{B}(\hat{A}\psi_i) = \hat{A}(b_i\psi_i) - \hat{B}(a_i\psi_i) = b_i a_i \psi_i - a_i b_i \psi_i = 0$$

*Si para un determinado sistema dos operadores \hat{A} y \hat{B} conmutan entre sí, los observables correspondientes pueden medirse simultáneamente de forma precisa. En caso de que no conmuten, es imposible obtener valores precisos de forma simultánea para los dos observables (**Base del principio de incertidumbre**).*

Ejemplo: Los operadores posición y momento no conmutan entre sí:

$$[\hat{x}, \hat{p}_x]\psi = \hat{x}(\hat{p}_x\psi) - \hat{p}_x(\hat{x}\psi) = x\left(-i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial x}\right) - \left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}(x\psi)\right) = i\hbar\psi \neq 0$$

* Degeneración:

La solución de la ecuación de Schrödinger para un sistema proporciona, en general, un conjunto de funciones, ψ_i ($i=1,2,3,\dots$), cada una de las cuales describe un estado particular del sistema. El conjunto de funciones ψ_i describe los estados posibles del sistema. Cada uno de estos estados tendrá sus valores esperados particulares para cada observable. En algunos sistemas la energía toma valores discretos y precisos: $E_1, E_2, E_3, \dots, E_n$, es decir está cuantizada. A cada valor propio E_i le corresponde al menos una función propia ψ_i tal que: $\hat{H}\psi_i = E_i\psi_i$.

+ Si para un valor o nivel de energía E_i existe una única función propia ψ_i , se dice que el nivel de energía es no degenerado.

+ Si para un valor o nivel de energía E_i existe más de un estado ψ_i , se dice que el nivel de energía es degenerado. El número de estados pertenecientes al mismo nivel de energía es el grado de degeneración de ese nivel; ejemplo: si existen g funciones propias, ψ_i , que cumplen: $\hat{H}\psi_{ik} = E_i\psi_{ik}$ ($k=1, 2, 3, \dots, g$), se dice que el estado propio i es degenerado g veces o es degenerado de grado g . También se dice que los estados pertenecientes al mismo nivel energético son *estados degenerados*.

+ La degeneración se puede aplicar a cualquier observable.

* Combinaciones lineales de funciones de onda de niveles degenerados:

En los estados degenerados el sistema puede describirse mediante las funciones de onda correspondientes o bien mediante combinaciones lineales de éstas.

Ejemplo: Nivel de energía, E_i , triplemente degenerado:

$$\hat{H}\psi_1 = E_i\psi_1 \quad \hat{H}\psi_2 = E_i\psi_2 \quad \hat{H}\psi_3 = E_i\psi_3$$

Se puede construir una nueva función de onda, ϕ_1 , mediante la combinación lineal de ψ_1 , ψ_2 y ψ_3 : $\phi_1 = c_{11}\psi_1 + c_{12}\psi_2 + c_{13}\psi_3$, donde c_{11} , c_{12} y c_{13} son constantes.

Vamos a comprobar que esta nueva función de onda es válida, para lo cual nos basamos en que el operador hamiltoniano es un operador lineal:

$\hat{H}\phi_1 = c_{11}\hat{H}\psi_1 + c_{12}\hat{H}\psi_2 + c_{13}\hat{H}\psi_3 = c_{11}E_i\psi_1 + c_{12}E_i\psi_2 + c_{13}E_i\psi_3 = E_i\phi_1$, lo que indica que se cumple la ecuación de Schrödinger.

También se pueden construir otras dos combinaciones lineales, ϕ_2 y ϕ_3 , que sean *linealmente independientes entre sí*, es decir, que la única solución a la relación $a_1\phi_1 + a_2\phi_2 + a_3\phi_3 = 0$, es la solución trivial ($a_1 = a_2 = a_3 = 0$).

Así, en estados degenerados cualquier conjunto de combinaciones lineales que sean linealmente independientes son una descripción adecuada de dichos estados del sistema. Se pueden construir tantas combinaciones linealmente independientes y adecuadas a la descripción del sistema como funciones de onda se combinen.

2.6.- ANÁLISIS MECANOCUÁNTICO DE SISTEMAS

Para el análisis mecanocuántico de un sistema conviene aplicar el siguiente esquema:

+ Se plantea la ecuación de Schrödinger, independiente del tiempo en el caso de estados

estacionarios, para el sistema problema:
$$\left[\sum_i -\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + V(\text{coordenadas}) \right] \psi = E\psi .$$

+ Se expresa la energía potencial, V , del sistema concreto en estudio.

+ Se resuelve la ecuación de Schrödinger, haciendo que las soluciones cumplan las condiciones particulares del sistema en estudio (*condiciones de contorno*) y las impuestas por los postulados.

+ Se normalizan las funciones de onda obtenidas.

+ Se usan dichas funciones para el cálculo de los valores esperados de cualquier magnitud u observable del sistema, siguiendo el segundo postulado: $\langle A \rangle = \int \psi^* \hat{A} \psi d\tau .$

* **PARTÍCULA LIBRE:**

Sistema formado por una partícula con masa m no sometida a fuerzas externas, moviéndose en 1 dimensión, x .

La ausencia de fuerzas externas significa que la energía potencial es constante y por razones prácticas se considera nula, ($V=\text{cte.}=0$); además al moverse sólo por una dimensión, x , las componentes y y z del momento lineal son nulas. Así la energía total del sistema es igual a la energía cinética, y su descripción clásica es: $E = E_{\text{cin}} = \frac{p_x^2}{2m}$.

Así el operador hamiltoniano del sistema es: $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$.

La ecuación de Schrödinger es: $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi$; o bien: $\frac{d^2\psi}{dx^2} + \left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)\psi = 0$.

Esta ecuación diferencial tiene 2 tipos de soluciones independientes:

$\psi_1 = Ae^{i\sqrt{2mE} \cdot x/\hbar}$; $\psi_2 = Be^{-i\sqrt{2mE} \cdot x/\hbar}$, donde A y B son constantes arbitrarias.

Una solución más general se obtiene mediante la combinación lineal de ambas soluciones:

$$\psi = Ae^{i\sqrt{2mE} \cdot x/\hbar} + Be^{-i\sqrt{2mE} \cdot x/\hbar}$$

+ Para obtener el momento de la partícula se aplica el operador momento, $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{d}{dx}$:

$$\hat{p}_x \psi_1 = -i\hbar \left(i\sqrt{2mE} \right) \psi_1 = \sqrt{2mE} \psi_1; \quad \hat{p}_x \psi_2 = -i\hbar \left(-i\sqrt{2mE} \right) \psi_2 = -\sqrt{2mE} \psi_2$$

Se observa que ψ_1 y ψ_2 son funciones propias del operador momento, con valores propios $+\sqrt{2mE}$ y $-\sqrt{2mE}$ respectivamente, que son valores precisos del momento de la partícula libre. Los estados descritos por ψ_1 representan la partícula moviéndose en la dirección $+x$, mientras que los descritos por ψ_2 representan la partícula moviéndose en la dirección $-x$.

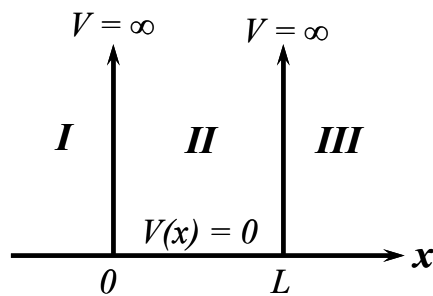
Como no se especifican más condiciones, la energía y el momento de la partícula libre pueden tener cualquier valor, es decir, los espectros de los valores propios de la energía y el momento son continuos (energía *no cuantizada*). Existen infinitas autofunciones ya que existen infinitos valores posibles para E .

+ Al obtener la función densidad de probabilidad ($\psi^* \psi$): $\psi_1^* \psi_1 = A^* A$; $\psi_2^* \psi_2 = B^* B$.

En los dos casos la función densidad de probabilidad es constante e independiente de x , indicando que la densidad de probabilidad de encontrar a la partícula en cualquier punto del espacio es siempre la misma. Esto significa que para una partícula libre cuyo estado está descrito por las funciones ψ_1 y ψ_2 , la posición está completamente indeterminada ($\Delta x = \infty$). Esto es lógico ya que dichas funciones son autofunciones del operador \hat{p}_x y por tanto los valores del momento son precisos ($\Delta p_x = 0$), cumpliéndose el principio de incertidumbre.

* **PARTÍCULA EN UNA CAJA UNIDIMENSIONAL:**

Sistema formado por una partícula con masa m moviéndose en 1 dimensión, x , y sujeta a una función de energía potencial como la descrita a continuación:



$$V(x) = \infty \text{ para } -\infty < x < 0 \text{ y } L < x < +\infty$$

$$V(x) = 0 \text{ para } 0 \leq x \leq L$$

Un sistema como este puede parecer poco realista físicamente, pero este modelo puede aplicarse con cierto éxito para explicar el movimiento de electrones π en moléculas conjugadas.

En las regiones I y III la energía potencial es infinita, mientras que en la región II es cero.

Debido a que la partícula no puede tener una energía infinita, la partícula está confinada a moverse en la región II, siendo imposible encontrarla en las regiones I y III, por lo que la función de onda en dichas regiones será cero: $\psi_I=0$ (para $x<0$) y $\psi_{III}=0$ (para $x>L$).

Para la región II ($0 \leq x \leq L$) $V=0$, como la partícula libre, por lo que las soluciones de la ecuación de Schrödinger en esa región tendrán una forma análoga a las descritas para la

partícula libre: $\psi_{II} = Ae^{i\sqrt{2mE}x/\hbar} + Be^{-i\sqrt{2mE}x/\hbar}$

o bien, aplicando las ecuaciones de Euler,:

$$e^{iy} = \cos y + i \operatorname{sen} y$$

$$e^{-iy} = \cos y - i \operatorname{sen} y$$

$$\psi_{II} = \underbrace{(A+B)}_C \cos\left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x\right) + \underbrace{i(A-B)}_D \operatorname{sen}\left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x\right)$$

En este caso sí que existen unas condiciones de contorno, impuestas por el requisito de que la función ψ debe ser continua en los límites de la caja:

$$\psi_I=0 \text{ (para } x<0) \text{ y } \psi_{III}=0 \text{ (para } x>L) \longrightarrow \psi_{II}(0)=0 \text{ y } \psi_{II}(L)=0$$

$$\psi_{II}(0)=0 \Rightarrow \psi_{II} = C \cdot \cos 0 + D \cdot \operatorname{sen} 0 = 0 \Rightarrow \boxed{C=0}$$

$$\psi_{II}(L)=0 \Rightarrow \psi_{II} = D \cdot \operatorname{sen}\left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}L\right) = 0 \Rightarrow \boxed{\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}L = \pm n\pi} \quad (n=1, 2, 3, \dots)$$

Así, la función de onda para la región II queda: $\boxed{\psi_n = \pm D \cdot \operatorname{sen} \frac{n\pi x}{L}} \quad (n=1, 2, 3, \dots)$

Para normalizar la función de onda, se aplica $\int \psi \psi^* d\tau = 1$:

$$\int_0^L DD^* \operatorname{sen}^2 \frac{n\pi x}{L} dx = 1 \quad \left(\int_a^b \operatorname{sen}^2(cx) dx = \left[\frac{x}{2} - \frac{1}{4c} \operatorname{sen}(2cx) \right]_a^b \right)$$

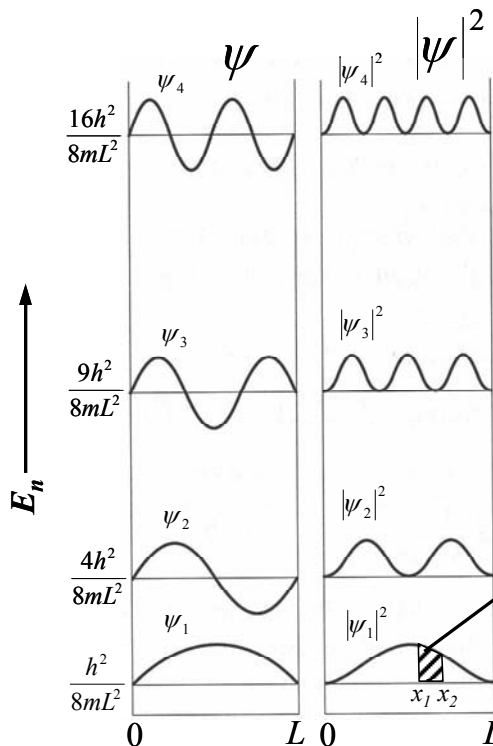
Resolviendo la integral: $DD^* \frac{L}{2} = 1 \Rightarrow |D|^2 = \frac{2}{L} \Rightarrow D = \sqrt{\frac{2}{L}}$

Así:
$$\psi_n = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L} \quad (n=1, 2, 3, \dots)$$

+ La energía se puede calcular por:
$$\frac{\sqrt{2mE_n}}{\hbar} = \frac{n\pi}{L} \Rightarrow E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \quad (n=1, 2, 3, \dots)$$

Así, la energía de la partícula en una caja de potencial está cuantizada, sólo puede tomar ciertos valores discretos, E_n , que dependen del número cuántico n . Esta cuantización se da al **confinar la partícula** al interior de la caja; impuesta por las condiciones de contorno.

+ El momento lineal clásico correspondiente al valor E_n viene dado por: $p_x = \sqrt{2mE} = \pm \frac{nh}{2L}$



Introduciendo la relación de De Broglie, $\lambda = \frac{h}{|p_x|}$, la longitud de onda asociada a la partícula está dada por:

$$\lambda = \frac{h}{|p_x|} = \frac{2L}{n} \Rightarrow L = n \left(\frac{\lambda}{2} \right) \quad (n=1, 2, 3, \dots)$$

Esto indica que sólo se permiten unos estados del sistema en los que la longitud de onda asociada a la partícula cumpla con el requisito anterior.

ψ : Función de onda o amplitud de probabilidad.

$|\psi|^2$: Densidad de probabilidad; ésta no es uniforme a lo largo de la caja, sino que muestra oscilaciones.

Probabilidad de encontrar la partícula entre x_1 y x_2 :

Si $x_2 \approx x_1 + dx$: $Prob(x_1, x_2) = |\psi(x_1)|^2 dx$

Si $x_2 = x_1 + \Delta x$: $Prob(x_1, x_2) = \int_{x_1}^{x_2} |\psi(x)|^2 dx$

+ Los valores permitidos de energía se denominan *niveles de energía* del sistema.

El estado de mínima energía se denomina **estado fundamental** y su energía, **energía en el punto cero** o **energía del estado fundamental (E_0)**, que corresponde a un valor de $n=1$:

$E_0 = \frac{h^2}{8mL^2}$. La existencia de energía en el punto cero es consecuencia del principio de

incertidumbre: Si $E_{min} = 0$, entonces $p_x = 0$ y $\Delta p_x = 0$; esto implicaría una total incertidumbre en la posición ($\Delta x = \infty$) y, en este caso, no puede ser porque sabemos que la partícula está entre $x = 0$ y $x = L$, luego $\Delta x \leq L$.

Los estados para $n > 1$ se denominan **estados excitados**, y su energía puede expresarse:

$E_n = \frac{h^2}{8mL^2} n^2 = n^2 E_0$. La diferencia energética entre 2 niveles consecutivos, $n+1$ y n :

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = [(n+1)^2 - n^2] E_0 = (2n+1) E_0 = (2n+1) \frac{h^2}{8mL^2}$$

+ **Principio de correspondencia de Bohr**: En el límite del número cuántico muy grande ($n \rightarrow \infty$) puede decirse que la Mecánica Cuántica se transforma en Mecánica Clásica. Así:

- La densidad de probabilidad para un estado tiene tantos máximos como el valor de n que caracteriza dicho estado; si este es muy grande, las oscilaciones de $|\psi_n|^2$ quedan cada vez más próximas hasta llegar a ser inapreciables, correspondiéndose con el resultado clásico de densidad de probabilidad uniforme.

- Si m , E y L son grandes (sistema y estado macroscópico), n será muy grande ya que:

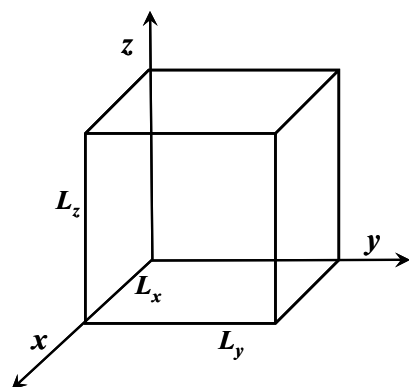
$n^2 = \frac{8mL^2 E_n}{h^2}$. En estos estados de un sistema macroscópico E_n es muy grande en comparación con la diferencia de energía entre niveles consecutivos, correspondiéndose con el resultado clásico de energía continua.

- Realizar la comparativa de los valores de E_0 y $\Delta E_{2,1}$ para:

- Sistema macroscópico: una bola de 1g en una caja monodimensional de 10cm. Calcule el n que caracteriza un estado con una velocidad de la bola de 1cm/s.
- Sistema atómico: un electrón ($m_e = 9,1 \cdot 10^{-28}$ g) en una caja de 10^{-10} m.

* **PARTÍCULA EN UNA CAJA TRIDIMENSIONAL:**

Sistema formado por una partícula con masa m moviéndose en 3 dimensiones y sujeta a



una función de energía potencial, tal que es cero dentro de la caja e infinita en las caras y exterior de la caja:

$$V = 0 \begin{cases} 0 < x < L_x \\ 0 < y < L_y \\ 0 < z < L_z \end{cases} \quad \text{y} \quad V = \infty \quad \text{En el resto del espacio}$$

Como la partícula no puede encontrarse en las zonas donde V es infinita, tanto en el exterior como en las caras de la caja la función de onda es igual a cero ($\psi=0$).

Como en el interior de la caja $V=0$, la ecuación de Schrödinger queda:

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

Aplicación del **método de separación de variables**: se demuestra que si puede escribirse el operador hamiltoniano como suma de operadores que dependen sólo de una variable independiente, entonces se puede encontrar una solución del tipo: $\psi(x,y,z)=X(x) \cdot Y(y) \cdot Z(z)$, que satisface la ecuación diferencial, donde cada una es función exclusivamente de

$$\text{variable: } -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = \hat{H}_x \psi + \hat{H}_y \psi + \hat{H}_z \psi = E \psi.$$

Derivando parcialmente $\psi(x,y,z)=X(x)\cdot Y(y)\cdot Z(z)$:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = Y(y) \cdot Z(z) \frac{d^2 X}{dx^2} ; \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} = X(x) \cdot Z(z) \frac{d^2 Y}{dy^2} ; \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = X(x) \cdot Y(y) \frac{d^2 Z}{dz^2}$$

Reemplazando en la ecuación de Schrödinger y dividiendo por $\psi(x,y,z)=X(x)\cdot Y(y)\cdot Z(z)$:

$$\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{X(x)} \frac{d^2 X}{dx^2} \right)}_{E_x} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{Y(y)} \frac{d^2 Y}{dy^2} \right)}_{E_y} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{Z(z)} \frac{d^2 Z}{dz^2} \right)}_{E_z} = E$$

Cada término depende de una sola variable independiente y será igual a una constante ya que su suma es una constante: $E = E_x + E_y + E_z$.

Así se obtienen 3 ecuaciones diferenciales, una para cada coordenada, análogas al caso de la caja unidimensional; por lo tanto las soluciones, una vez aplicadas las condiciones de contorno, serán las siguientes:

$$X(x) = \sqrt{2/L_x} \cdot \text{sen} \left(\frac{n_x \pi x}{L_x} \right) \quad E_{n_x} = \frac{h^2}{8mL_x^2} n_x^2 \quad n_x = 1, 2, 3, \dots$$

$$Y(y) = \sqrt{2/L_y} \cdot \text{sen} \left(\frac{n_y \pi y}{L_y} \right) \quad E_{n_y} = \frac{h^2}{8mL_y^2} n_y^2 \quad n_y = 1, 2, 3, \dots$$

$$Z(z) = \sqrt{2/L_z} \cdot \text{sen} \left(\frac{n_z \pi z}{L_z} \right) \quad E_{n_z} = \frac{h^2}{8mL_z^2} n_z^2 \quad n_z = 1, 2, 3, \dots$$

$$\psi(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{L_x L_y L_z}} \cdot \text{sen} \left(\frac{n_x \pi x}{L_x} \right) \cdot \text{sen} \left(\frac{n_y \pi y}{L_y} \right) \cdot \text{sen} \left(\frac{n_z \pi z}{L_z} \right)$$

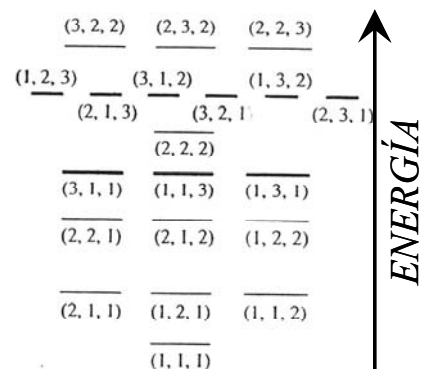
$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h^2}{8mL_x^2} n_x^2 + \frac{h^2}{8mL_y^2} n_y^2 + \frac{h^2}{8mL_z^2} n_z^2$$

Las funciones de onda y los niveles energéticos están determinados por 3 números **cuánticos**, uno por cada variable independiente (n_x, n_y, n_z).

* Caso particular: **Caja cúbica tridimensional**: ($L_x = L_y = L_z = L$)

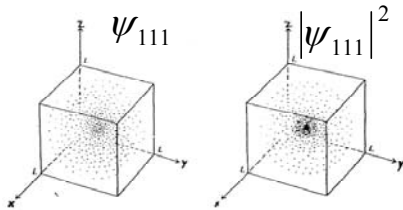
En este caso la energía viene dada por: $E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$

Aparecen estados con el mismo valor de energía, es decir, se producen casos de **degeneración**. En general, un aumento de simetría del sistema conlleva un aumento en la degeneración de sus niveles energéticos. Ej.: Los estados del sistema definidos por los números cuánticos siguientes: $(n_x, n_y, n_z) = (1, 1, 2), (1, 2, 1), (2, 1, 1)$ tienen la misma energía: nivel energético degenerado de 3^{er} orden.

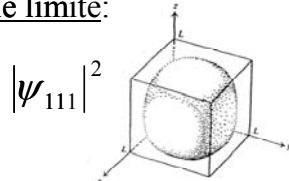


+ Formas de representar los valores de ψ ó $|\psi|^2$:

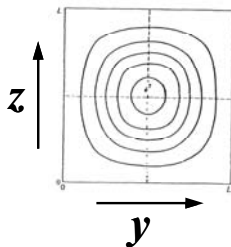
* Densidad de la nube de puntos:



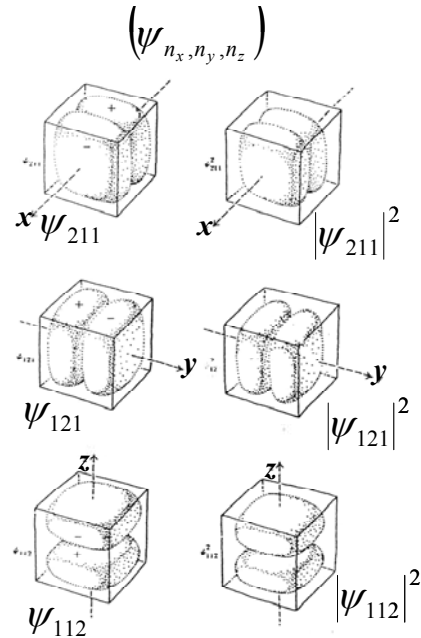
* Superficie límite:



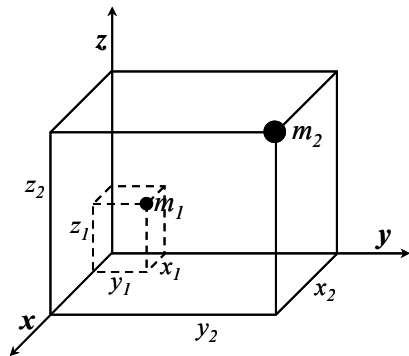
* Curvas de nivel:
(plano de corte $x=L/2$)



Estados degenerados:



* **SISTEMA FORMADO POR 2 CUERPOS:**



Cuerpo 1: coordenadas x_1, y_1, z_1 ; masa m_1

Cuerpo 2: coordenadas x_2, y_2, z_2 ; masa m_2

La ecuación de Schrödinger deberá considerar ambos cuerpos y sus correspondientes coordenadas (6 en total). El operador hamiltoniano sería:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2m_2} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2} \right) + V(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)$$

El problema se puede simplificar siempre que la energía potencial dependa sólo de la distancia de separación entre ambos cuerpos (ej.: dos partículas cargadas); para lo cual se hace uso de las coordenadas relativas o internas del sistema, en las que el origen se sitúa en el cuerpo 1: $x = x_2 - x_1$; $y = y_2 - y_1$; $z = z_2 - z_1 \rightarrow V = V(x, y, z)$

Y las coordenadas del *centro de masas* del sistema (X, Y, Z) son:

$$X = \frac{m_1 \cdot x_1 + m_2 \cdot x_2}{m_1 + m_2} ; Y = \frac{m_1 \cdot y_1 + m_2 \cdot y_2}{m_1 + m_2} ; Z = \frac{m_1 \cdot z_1 + m_2 \cdot z_2}{m_1 + m_2}$$

Expresando la energía clásica total en función de las coordenadas internas y de las del centro de masas se obtiene: $E = \left[\frac{1}{2\mu} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + V(x, y, z) \right] + \left[\frac{1}{2M} (p_X^2 + p_Y^2 + p_Z^2) \right]$; donde μ

es la *masa reducida* del sistema, $\mu = \frac{(m_1 \cdot m_2)}{(m_1 + m_2)}$, y M es la masa total, $M = m_1 + m_2$.

El primer término representa el movimiento relativo entre los dos cuerpos, que se encuentra representado como el movimiento de una partícula ficticia con masa igual a μ y coordenadas las coordenadas internas. El segundo término representa el movimiento traslacional del centro de masas.

El operador hamiltoniano será: $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{x,y,z}^2 + V(x, y, z) - \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{X,Y,Z}^2 = \hat{H}_\mu + \hat{H}_M$.

Así, el operador hamiltoniano se puede expresar como la suma de dos operadores que dependen de variables independientes diferentes; por lo que, aplicando el método de separación de variables, es posible proponer una función de onda del tipo: $\psi_\mu(x, y, z) \cdot \psi_M(X, Y, Z)$ y separar en dos ecuaciones, cada una correspondiente a un modo de movimiento:

$$\hat{H}_\mu \psi_\mu = E_\mu \psi_\mu \quad ; \quad \hat{H}_M \psi_M = E_M \psi_M$$

De esta forma se reduce el problema del movimiento de dos cuerpos a dos problemas separados de un cuerpo cada uno: el primero dependerá de la forma de la energía potencial $V(x, y, z)$; el segundo corresponde al movimiento traslacional de una partícula libre de masa M , cuya solución ya se ha presentado anteriormente.