

TEMA2 LA ECUACIÓN DE ONDA DE SCHRÖDINGER

1. Introducción

El movimiento de los cuerpos que observamos a nuestro alrededor puede describirse en función de reglas generales basadas en evidencias experimentales. Estas reglas o principios son: 1) la conservación del momento lineal, 2) la conservación del momento angular y 3) la conservación de la energía. Basándose en estas leyes de conservación fue desarrollado un formalismo, llamado *mecánica clásica*, que describe en detalle el movimiento de las partículas bajo la hipótesis de que éstas están localizadas en el espacio y podemos observarlas sin perturbar apreciablemente sus movimientos. Esta mecánica clásica resulta inadecuada cuando se intenta estudiar el movimiento de los constituyentes básicos de la materia.

En el tema anterior hemos visto que, como resultado de evidencias experimentales, necesitamos introducir conceptos nuevos (y revolucionarios en algunos casos) para poder describir el comportamiento microscópico de la materia. Aunque las leyes de conservación del momento lineal, del momento angular y de la energía permanecen válidas, el principio de indeterminación nos obliga a renunciar a una descripción detallada del movimiento de las partículas atómicas. El concepto de cuantización (de la energía y de otras magnitudes físicas) es otra idea nueva que no aparece en la mecánica clásica. La interacción de la radiación y la materia por medio de la absorción o emisión de fotones es otro concepto nuevo que debe ser incorporado. Además, tal y como hemos visto en el tema anterior, la energía y el momento lineal de una partícula libre pueden ser expresados en términos de la frecuencia angular y el vector de ondas de la onda plana asociada, de acuerdo con las relaciones de de Broglie¹,

$$E = \hbar \omega \quad (2.1a)$$

$$\vec{p} = \hbar \vec{k} . \quad (2.1b)$$

Nosotros utilizaremos las anteriores relaciones de de Broglie y las propiedades de las ondas clásicas para establecer una ecuación de onda apropiada para las ondas de materia. Esta ecuación de onda es conocida como ecuación de onda de Schrödinger. Cuando resolvamos la ecuación de onda de Schrödinger en el caso de partículas que no sean libres, es decir, partículas sometidas a un potencial, encontraremos que únicamente existen soluciones para valores discretos de la energía total.

3. La ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo

La existencia de ondas de materia, postulada por de Broglie, sugiere la existencia de la ecuación de ondas que las describa. Tal ecuación de onda fue propuesta, por primera vez, por el físico austriaco Edwin Schrödinger en 1926. Uno de los rasgos más llamativos de esta ecuación es que conduce a los números cuánticos de manera natural; es decir, sin necesidad de asumirlos a priori, tal y como necesitaron hacerlo Planck y Bohr.

Restringiendo, de momento, nuestro análisis al caso de una dimensión, comencemos recordando la ecuación de una onda plana que se mueve a lo largo del eje x. Su

¹ En el caso de una dimensión, el vector de onda y el momento lineal pueden ser tratados como escalares y, por tanto, la segunda de las relaciones de de Broglie se escribe como $p = \hbar k$.

desplazamiento en el punto x y en el instante t viene dado por la parte real de la cantidad compleja $A(x,t)$

$$A(x,t) = A_0 \exp[i(kx - \omega t)] \quad (2.2)$$

La expresión anterior es solución de una ecuación de onda aplicable a muchas ondas clásicas (es la llamada ecuación de D'Alembert). Dicha ecuación de onda, para una dimensión, tiene la forma:

$$\frac{\partial^2 A}{\partial x^2} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 A}{\partial t^2} \quad (2.3)$$

donde c es una constante real igual a la velocidad de la onda.

A partir de la ecuación (2.2) para la magnitud A , tenemos:

$$\frac{\partial A(x,t)}{\partial x} = ikA(x,t) \rightarrow \frac{\partial^2 A(x,t)}{\partial x^2} = i^2 k^2 A(x,t) = -k^2 A(x,t) \quad (2.4a)$$

$$\frac{\partial^2 A(x,t)}{\partial t^2} = i^2 \omega^2 A(x,t) = -\omega^2 A(x,t) \rightarrow \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 A(x,t)}{\partial t^2} = \frac{-\omega^2}{c^2} A(x,t) \quad (2.4b)$$

Llevando (2.4a) y (2.4b) a la ecuación (2.3) se tiene

$$-k^2 A(x,t) = \frac{-\omega^2}{c^2} A(x,t) \rightarrow k^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \rightarrow \omega = ck \quad (2.5)$$

La ecuación (2.5) indica que la frecuencia angular debe ser directamente proporcional (c es una constante) al vector de ondas k . Ahora bien, si llevamos (2.5) a (2.1a) tendremos $E = \hbar ck$, que de acuerdo con (2.1b) conduce a $E = cp$; es decir, a que la energía es directamente proporcional al momento lineal p . Puesto que para partículas libres no relativistas es bien conocido que la energía es proporcional al cuadrado del momento lineal,

$$E = p^2 / (2m), \quad (2.6)$$

concluimos que la ecuación clásica de las ondas, ecuación (2.3), no puede gobernar el comportamiento de las ondas de materia.

En el caso de las ondas de materia debemos buscar una ecuación cuya forma sea diferente a la ecuación clásica (2.3), pero, puesto que sabemos que las ondas planas están asociadas a partículas libres, la ecuación (2.2) debe ser solución a esta nueva ecuación de onda.

Si las ecuaciones (2.1a) y (2.1b) deben ser satisfechas simultáneamente con la ecuación (2.6), es necesario que la frecuencia angular sea proporcional al cuadrado del vector de onda (y no a k , tal y como indica la ecuación (2.5)); es decir, $\omega = cte k^2$. Esto sugiere que una ecuación de onda adecuada debe contener una segunda derivada respecto a x (para que aparezca k^2), igual que en la ecuación (2.3), pero sólo una derivada primera respecto al tiempo (para que únicamente aparezca ω). Por tanto, podemos considerar una ecuación del tipo

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = \alpha \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (2.7)$$

donde α es una constante y $\Psi(x,t)$ es una magnitud conocida como función de onda cuyo significado será discutido más adelante.

Para obtener el valor de la constante α consideremos $\Psi(x,t)$ como una onda plana del tipo indicado en la ecuación (2.2), $\Psi(x,t) = \Psi_0 \exp[i(kx - \omega t)]$, y sustituyamos dicha expresión en la ecuación (2.7). Así, obtenemos

$$i^2 k^2 \Psi = \alpha(-i\omega) \Psi \xrightarrow{i^2 = -1} k^2 = i\alpha\omega \quad (2.8)$$

Por otra parte, de las ecuaciones (2.1a,b) obtenemos $k^2 = \frac{p^2}{\hbar^2}$ y $\omega = \frac{E}{\hbar}$, que llevadas a la ecuación (2.8) conduce a

$$\frac{p^2}{\hbar^2} = i\alpha \frac{E}{\hbar} \rightarrow E = \frac{p^2}{i\alpha\hbar} \quad (2.9)$$

Si comparamos las ecuaciones (2.6) y (2.9) obtenemos $\frac{1}{2m} = \frac{1}{i\alpha\hbar} \rightarrow \alpha = \frac{2m}{i\hbar}$.

Llevando este valor de α a la ecuación (2.7) obtenemos finalmente,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} = i\hbar \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} \quad (2.10)$$

Podemos verificar que la ecuación de onda (2.10) cumple el requerimiento de que la partícula, cuyo comportamiento reproduce, sea una partícula libre. Para ello, sustituimos las relaciones de de Broglie en la onda plana $\Psi(x,t) = \Psi_0 \exp[i(kx - \omega t)]$. Obtenemos:

$$\Psi(x,t) = \Psi_0 \exp[i(\frac{p}{\hbar}x - \frac{E}{\hbar}t)] \quad (2.11)$$

A partir de (2.11), y de acuerdo con la ecuación (2.10), calculamos

$$\left. \begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{(ip)^2}{\hbar^2} \Psi = \frac{p^2}{2m} \Psi \\ i\hbar \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} &= i\hbar \frac{-iE}{\hbar} \Psi = E\Psi \end{aligned} \right\} \xrightarrow{\text{ec. (2.10)}} \frac{p^2}{2m} \Psi = E\Psi \quad (2.12)$$

Evidentemente la ecuación (2.12) implica que $E = p^2/(2m)$; es decir, la energía E de la partícula es toda ella energía cinética, $p^2/(2m)$, como debe ser en el caso de una partícula libre.

Si analizamos lo que hemos hecho hasta este momento, veremos que hemos encontrado la ecuación de onda, ecuación (2.10), que reproduce los resultados correctos de una partícula libre. Obviamente, nosotros estamos interesados en encontrar una expresión más general que incluya el caso de una partícula moviéndose bajo la influencia de un potencial $V(x,t)$. En este caso la suma de la energía cinética, $E = p^2/(2m)$, más la potencial, $V(x,t)$, nos dará la energía total E de la partícula. Esto nos sugiere generalizar la expresión (2.12) en la forma

$$(p^2/(2m) + V)\Psi = E\Psi, \quad (2.13)$$

lo cual, a su vez, sugiere que la ecuación (2.10), válida sólo para una partícula libre, puede ser generalizada en la forma

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x,t)\Psi(x,t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t}} \quad (2.14)$$

La ecuación (2.14) es conocida como *ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo* (monodimensional, en este caso).

Es importante notar que los argumentos utilizados para obtener la ecuación (2.14) no constituyen, de ninguna forma, una rigurosa deducción. Si recordamos lo que hemos hecho, podemos apreciar que hemos empezado con magnitudes limitadas al conocimiento experimental concerniente con las propiedades de la partícula libre. De esta forma hemos podido obtener la ecuación de onda (2.10). Acto seguido, a partir de la similitud entre las ecuaciones (2.13) y (2.12), hemos propuesto la ecuación (2.14) como forma adecuada para la ecuación de onda en el caso general de la partícula sometida a un potencial $V(x,t)$. Este proceso mental que nos ha permitido pasar de un caso particular, ecuación (2.10), al caso general, ecuación (2.14), es lo que conocemos como proceso de inducción (proceso inverso al de deducción, que permite pasar del general al particular). El proceso de inducción es muy importante en la ciencia, y constituye una parte esencial de los procesos de desarrollo de nuevas teorías, pero no puede, por sí solo, establecer como ciertas las leyes generales obtenidas de esta forma. Las teorías obtenidas por inducción conducen a resultados que deben ser contrastados con la experimentación. Únicamente si no se observa ningún desacuerdo, estas leyes generales son aceptadas universalmente.

La ecuación (2.14) es fácilmente generalizable a tres dimensiones sin más que reemplazar el operador $\frac{\partial^2}{\partial x^2}$ por el operador laplaciano $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$.

Evidentemente, en el caso tridimensional tendremos una función de onda $\Psi(x,y,z,t)$ y un potencial $V(x,y,z,t)$. La ecuación de onda de Schrödinger, dependiente del tiempo, para el caso general tridimensional será, por tanto,

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + V\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}} \quad (2.15)$$

4. Función de onda y densidad de probabilidad

En este apartado vamos a discutir el significado físico de la función de onda, $\Psi(x,t)$, que ha sido introducida mediante la ecuación (2.7). Pero antes de ello, debemos darnos cuenta de que, a diferencia de las ondas clásicas, la función de onda cuántica es compleja. Es cierto que para una onda clásica hemos tomado la ecuación (2.2) (complejo en forma exponencial) como solución de la ecuación clásica (2.3) (ecuación de D'Alembert); pero esto se ha hecho a sabiendas de que únicamente la parte real del complejo tiene significado físico. Es más, si descomponemos la forma compleja (2.2) como

$$A(x,t) = A_0 \cos(kx - \omega t) + iA_0 \sin(kx - \omega t)$$

la parte real, $A_0 \cos(kx - \omega t)$, es solución de la ecuación clásica de D'Alembert. Tomar el complejo entero como solución es una cuestión puramente de comodidad a la hora de realizar las derivadas correspondientes.

En cambio, ni la parte real, $A_0 \cos(kx - \omega t)$, ni la imaginaria, $A_0 \sin(kx - \omega t)$, es por sí sola solución de la ecuación de onda (2.7) (compruébalo como ejercicio). La solución a la ecuación (2.7) es la función compleja entera, ecuación (2.2).

Cuando tratamos con sistemas compuestos de un gran número de partículas, la mecánica clásica necesita recurrir a métodos estadísticos, tales como la teoría de la probabilidad, al objeto de poder obtener información relativa a dichos sistemas. Esta necesidad proviene de la práctica imposibilidad de conocer las coordenadas y el momento lineal de cada partícula. Los sistemas cuánticos, constituidos por una o más partículas, requieren también una descripción probabilística, pero por razones fundamentalmente diferentes: el principio de incertidumbre excluye cualquier posibilidad de conocer con precisión las coordenadas y el momento lineal en cualquier instante.

La estadística clásica hace uso de la función distribución de probabilidades $P(x)$, la cual se define siempre positiva y de tal modo que $P(x)dx$ es la probabilidad de que la variable x , que puede tomar cualquier valor real, se encuentre en el intervalo comprendido entre x y $x+dx$. El valor medio (o valor esperado) de x viene dado por

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} xP(x)dx}{\int_{-\infty}^{\infty} P(x)dx} \quad (2.16)$$

donde, normalmente, $P(x)$ se encuentra *normalizada*² en la forma

$$\int_{-\infty}^{\infty} P(x)dx = 1 \quad (2.17)$$

El valor medio, o valor esperado, de x es la media de los valores obtenidos después de un largo número de repetidas medidas de x . La normalización de $P(x)$ a la unidad significa simplemente que estamos usando de 0 a 1 como rango de probabilidades. Una probabilidad de cero, para un cierto valor de x , indica que dicho valor no tiene ninguna posibilidad de ser cierto; por el contrario, una probabilidad de 1 indicará absoluta certeza de que la medida nos de ese valor de x .

Si asumimos, de momento, un sistema cuántico simple mono-dimensional descrito por la función de onda $\Psi(x,t)$, la descripción cuántica reemplaza $P(x)$ por $\Psi^*(x,t)\Psi(x,t)$ y no por $\Psi(x,t)$, como podríamos pensar. Esto es así porque $P(x)$ se define como real y positiva y, en cambio, la función cuántica $\Psi(x,t)$ es compleja. Por $\Psi^*(x,t)$ representamos el complejo conjugado de $\Psi(x,t)$, con lo cual,

$$\Psi^*(x,t)\Psi(x,t) = |\Psi(x,t)|^2,$$

² En el caso de la condición de normalización expresada por la ecuación (2.17) normalizamos a 1, pero podríamos haber normalizado a 100 y, entonces, las distintas probabilidades vendrían dadas en porcentaje.

es decir, consideramos una probabilidad cuántica real y positiva.

En el caso de tres dimensiones, y en coordenadas cartesianas, $|\Psi(x, y, z, t)|^2$ será la función distribución de probabilidades (o densidad de probabilidad) y, por tanto, la probabilidad de que la única partícula de que consta el sistema cuántico tenga la coordenada x entre x y $x+dx$, la coordenada y entre y y $y+dy$ y la coordenada z entre z y $z+dz$, vendrá dada, en el instante t , por³ $|\Psi(x, y, z, t)|^2 dx dy dz$.

El valor medio (o valor esperado), a un tiempo dado t , de alguna propiedad f de un sistema mecanocuántico, **se postula como**

$$\langle \hat{f} \rangle = \frac{\int \int \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \hat{f} \Psi dx dy dz}{\int \int \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \Psi dx dy dz} \quad (2.18)$$

donde \hat{f} es el operador representación de la propiedad f .

Debe observarse que, en el numerador de la ecuación (2.18), el operador \hat{f} se encuentra intercalado entre Ψ^* y Ψ ; no existe nada análogo a esto en la estadística clásica.

En el caso en que la función Ψ esté normalizada a uno, $\int \int \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \Psi dx dy dz = 1$, y la propiedad f dependa únicamente de la posición, $f=f(x,y,z)$, el operador \hat{f} no incluye ninguna derivada y por consiguiente se cumple $\hat{f} = f$. En estas condiciones la ecuación (2.18) se reduce a

$$\langle \hat{f} \rangle = \langle f \rangle = \frac{\int \int \int_{-\infty}^{\infty} f \Psi^* \Psi dx dy dz}{\int \int \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \Psi dx dy dz} = \int \int \int_{-\infty}^{\infty} f \Psi^* \Psi dx dy dz = \int \int \int_{-\infty}^{\infty} f |\Psi|^2 dx dy dz,$$

cuyo parecido con el valor medio obtenido mediante la estadística clásica es evidente.

Ahora debemos considerar un **postulado** importante: **Para cualquier sistema aislado existe una función matemática de las coordenadas y del tiempo, $\Psi(x,y,z,t)$, tal que dicha función contiene toda información relevante acerca del estado del sistema. A $\Psi(x,y,z,t)$ la denominamos función de onda o función de estado del sistema. La función de onda (o función de estado) de un sistema debe ser obtenida como solución de la ecuación de onda (2.15).**

³ Si el sistema cuántico estuviera constituido por dos partículas, la densidad de probabilidad sería $|\Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, t)|^2$ y la probabilidad de que la partícula i ($i = 1, 2$) tenga sus coordenadas (x_i, y_i, z_i) comprendidas entre $[x_i, x_i+dx_i]$, $[y_i, y_i+dy_i]$ y $[z_i, z_i+dz_i]$, respectivamente, vendría dada por $|\Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, t)|^2 dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2$.

5. La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. Estados estacionarios

En el apartado 3 hemos considerado el caso más general de ecuación de onda; es decir, aquel que involucra estados del sistema dependientes del tiempo (además de depender de la posición). En este apartado vamos a considerar un caso particular de especial interés: el movimiento estacionario. Estamos interesados en abordar problemas como el de la descripción de las órbitas estacionarias del átomo de hidrógeno; es decir, estamos interesados en situaciones donde la hipótesis de de Broglie proporciona una imagen e interpretación más acertada.

Antes de abordar el estudio de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo; es decir, de la ecuación cuya solución conduce a los llamados estados estacionarios, vamos a realizar, a modo de apéndice, un estudio sencillo de las ondas estacionarias clásicas.

La ecuación de una onda en la forma $A(x,t) = A_0 \cos(kx - \omega t)$ no es válida cuando el movimiento ondulatorio se encuentra restringido entre dos puntos fijos $x = 0$ y $x = L$. En este caso, se producen ondas de ida y vuelta cuya superposición da lugar a las llamadas ondas estacionarias. Supongamos como ejemplo las vibraciones que se producen en una cuerda de guitarra cuando sometemos una porción de la misma a un movimiento armónico simple en una dirección perpendicular a la cuerda. Cuando la onda viaja sobre la cuerda y llega a un extremo fijo, sucede que el soporte produce fuerzas de reacción sobre la cuerda como respuesta a la onda incidente. Estas fuerzas varían, también, periódicamente y generan una segunda onda, onda reflejada, idéntica a la onda incidente pero que se propaga en sentido opuesto. Si el movimiento es estacionario, como en el caso de una cuerda que está emitiendo continuamente una determinada nota musical, la onda incidente y la reflejada dan una interferencia que es la superposición de los dos movimientos ondulatorios enfrentados. De esta manera, a determinados valores de x e independientemente del valor de t , se forman una serie de nodos (puntos de elongación cero) y vientres (puntos de elongación máxima, es decir de elongación igual a la amplitud del movimiento resultante).

Matemáticamente podemos considerar el movimiento ondulatorio estacionario como la superposición de dos ondas⁴ A_+ y A_- , idénticas en todo salvo en que se desplazan con sentidos opuestos:

$$A_+ = A_0 \cos(kx - \omega t) \quad (2.19)$$

$$A_- = A_0' \cos(kx + \omega t) \quad (2.20)$$

La elongación o desplazamiento total será la suma de A_+ y A_- :

$$A = A_+ + A_- = A_0 \cos(kx - \omega t) + A_0' \cos(kx + \omega t) \quad (2.21)$$

En el punto $x = 0$ la ecuación (2.21) conduce a

$$A(x=0) = A_0 \cos(-\omega t) + A_0' \cos(\omega t) = (A_0 + A_0') \cos(\omega t) = 0$$

De la anterior expresión tenemos que $A_0' = -A_0$, y por tanto, la ecuación (2.21) queda

$$A = A_+ + A_- = A_0 [\cos(kx - \omega t) - \cos(kx + \omega t)] \quad (2.22)$$

Por otra parte, teniendo en cuenta las relaciones trigonométricas

$$\cos(a+b) = \cos a \cos b - \sin a \sin b \quad \text{y} \quad \cos(a-b) = \cos a \cos b + \sin a \sin b$$

⁴ El movimiento ondulatorio A_+ se desplaza en la dirección del eje x con sentido hacia la derecha, mientras que A_- se desplaza en el eje x con sentido hacia la izquierda. La justificación de ello es bien sencilla si nos fijamos en la evolución de un cierto valor constante de la fase; es decir, fase = $kx - \omega t = \text{cte}$. Diferenciando se tiene $kdx - \omega dt = 0 \rightarrow dx/dt = \omega/k > 0$; es decir, si t aumenta $\rightarrow x$ aumenta \rightarrow la onda se desplaza hacia la derecha. De forma análoga podemos demostrar que A_- se desplaza hacia la izquierda.

obtenemos

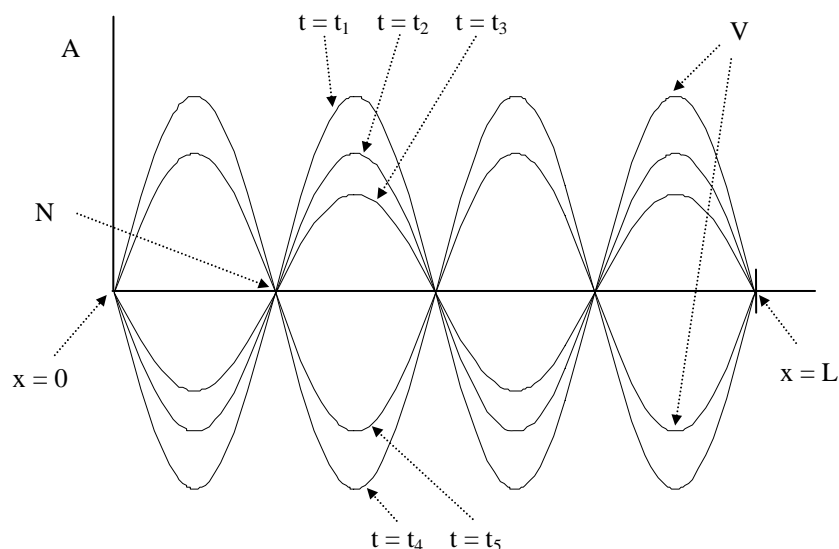
$$\cos(a-b) - \cos(a+b) = -2 \operatorname{sen} a \operatorname{sen} b \quad (2.23)$$

Particularizando (2.23) al caso que nos ocupa, podemos escribir

$$A = A_0 [\cos(kx - \omega t) - \cos(kx + \omega t)] = -2A_0 \operatorname{sen}(\omega t) \operatorname{sen}(kx) = 2A_0 \cos(\omega t + \pi/2) \operatorname{sen}(kx)$$

donde vemos que el movimiento ondulatorio resultante tiene una amplitud variable en el tiempo, $A_0(t) = 2A_0 \cos(\omega t + \pi/2)$.

Gráficamente,



Como puede observarse en la figura anterior, hay unos valores de x que corresponden a nodos (elongación cero) independientemente del tiempo. Por el contrario hay unos valores de x que corresponden siempre a vientres (o antinodos).

La localización de los nodos es inmediata si hacemos $\operatorname{sen}(kx) = 0$; con lo cual tenemos $kx = n\pi$ (siendo $n = 0, 1, 2, \dots$). Puesto que $k = 2\pi/\lambda$, la posición de los nodos viene dada por $x = n \frac{\lambda}{2}$ ($n = 0, 1, 2, \dots$).

La localización de los vientres se obtiene haciendo $\operatorname{sen}(kx) = \pm 1$; con lo cual $kx = (2n+1)\frac{\pi}{2}$. Llevando a k el valor $2\pi/\lambda$, tendremos para la posición de los vientres: $x = (2n+1) \frac{\lambda}{4}$ ($n = 0, 1, 2, 3, \dots$).

La segunda condición de contorno, $A(x=L) = 0$, exige que $\operatorname{sen}(kL) = 0 \rightarrow kL = n\pi \rightarrow \frac{2\pi}{\lambda} L = n\pi \rightarrow \lambda = \frac{2L}{n}$. Esta última condición delimita las longitudes de onda que pueden dar estados estacionarios.

En lo que a este apartado se refiere, es interesante notar que una onda estacionaria clásica viene factorizada como producto de una función exclusiva del tiempo por otra exclusiva de la posición: $A(x, t) = f(t)g(x)$. Esta misma hipótesis haremos para, a partir de la ecuación de onda dependiente del tiempo, obtener la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo.

La ecuación de Schrödinger a menudo suele escribirse en la forma

$$\hat{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (2.24)$$

donde \hat{H} representa el llamado operador hamiltoniano

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V} \quad (2.25)$$

El nombre de hamiltoniano deriva de la ecuación de Hamilton de mecánica clásica, la cual emplea una función análoga para generalizar las leyes de Newton del movimiento. En el caso de sistemas conservativos⁵, el hamiltoniano clásico H representa la energía total del sistema.

Por analogía con lo que sucede en el caso de ondas estacionarias clásicas, vamos a ensayar una solución particular de la ecuación de Schrödinger, ecuación (2.15), en la forma

$$\Psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z) \phi(t)$$

o, simplemente,

$$\Psi = \psi \phi \quad (2.26)$$

Sustituyendo la ecuación (2.26) en la ecuación (2.24) tenemos

$$\hat{H}(\psi\phi) = i\hbar \frac{\partial(\psi\phi)}{\partial t} \quad (2.27)$$

Puesto que el operador \hat{H} solo opera sobre ψ (ya que dicha función no contiene al tiempo), y puesto que el operador $\partial/\partial t$ opera únicamente sobre ϕ , podemos reescribir la ecuación (2.27) en la forma

$$\phi \hat{H}\psi = \psi \left(i\hbar \frac{\partial \phi}{\partial t} \right) \quad (2.28)$$

Dividiendo ambos miembros de la ecuación (2.28) por el producto $\psi\phi$ obtenemos

$$\frac{\hat{H}\psi}{\psi} = \frac{i\hbar}{\phi} \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad (2.29)$$

En la ecuación (2.29) observamos que el término de la izquierda, $\hat{H}\psi/\psi$, es, en principio, una función de las coordenadas (x,y,z si utilizamos coordenadas cartesianas); mientras que el término de la derecha, $\frac{i\hbar}{\phi} \frac{\partial \phi}{\partial t}$, es, también en principio, una función del tiempo. Para que ambos términos sean iguales, la única posibilidad es que ambos sean iguales a una misma constante W . Es decir,

$$\frac{\hat{H}\psi}{\psi} = W \rightarrow \hat{H}\psi = W\psi \quad (2.30)$$

⁵ Los sistemas conservativos son aquellos en los que el potencial es función únicamente de la posición.

$$\frac{i\hbar}{\phi} \frac{\partial \phi}{\partial t} = W \rightarrow i\hbar \frac{d\phi}{dt} = W\phi \quad (2.31)$$

En la ecuación diferencial (2.31) se ha sustituido la derivada parcial por una derivada total ya que la función ϕ únicamente depende del tiempo. Se trata de una ecuación diferencial de variables separables cuya integración es inmediata. En efecto, de (2.31) reordenando términos tenemos:

$$\frac{d\phi}{\phi} = \frac{W}{i\hbar} dt = \frac{-iW}{\hbar} dt \rightarrow \phi(t) = \exp(-iWt/\hbar) \quad (2.32)$$

Puesto que $|\phi|^2 = \phi^* \phi = \exp(iWt/\hbar) \exp(-iWt/\hbar) = 1$, la función distribución de probabilidades (o densidad de probabilidad) será

$$|\Psi|^2 = |\psi\phi|^2 = |\psi|^2 |\phi|^2 = |\psi|^2 \quad (2.33)$$

la cual resulta independiente del tiempo. Esto significa que la solución particular plasmada en la ecuación (2.26) representa una solución física para la que la densidad de probabilidad no varía con el tiempo. Esto nos permite concluir que la ecuación (2.30), ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, representa estados estacionarios del sistema.

Las ecuaciones (2.30) y (2.31) tienen la forma general

$$\hat{A}f(q) = a f(q) \quad (2.34)$$

donde \hat{A} es un operador, a es una constante y $f(q)$ es una función de la variable (o variables) q . A este tipo de ecuación las denominamos **ecuaciones de valor propio** (eigenvalue equations); la constante a se denomina valor propio del operador \hat{A} , y $f(q)$ recibe el nombre de función propia del operador \hat{A} . De acuerdo con lo anterior, las ecuaciones (2.30) y (2.31) son ecuaciones de valor propio en las que los operadores son, respectivamente, \hat{H} y $i\hbar \frac{d}{dt}$. Además, la constante W (ver ecuación (2.30)) es un valor

propio del operador hamiltoniano. Puesto que en mecánica clásica el hamiltoniano H representa la energía total del sistema conservativo, nosotros identificaremos W con la energía total del sistema cuántico en uno de sus estados estacionarios. Por tanto, podemos reescribir la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, ecuación (2.30), en la forma

$$\boxed{\hat{H}\psi = E\psi} \quad (2.35)$$

donde el hamiltoniano \hat{H} viene dado por la ecuación (2.25).

Las soluciones de la ecuación (2.35) han de satisfacer las condiciones de contorno particulares impuestas al sistema. Lo mismo que ocurre con la onda estacionaria asociada a la vibración de una cuerda de guitarra, cuyas soluciones particulares y discretas deben satisfacer la ecuación $\lambda = \frac{2L}{n}$, las soluciones de la ecuación (2.35) solo

son posibles para determinados valores discretos de la energía. En el caso de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para un electrón, se encuentran valores de

energía discretos siempre y cuando el electrón esté obligado a moverse en un espacio definido, mientras que se encuentra un intervalo continuo de energías para dicho electrón si éste se mueve libremente en el espacio.

Desde un punto de vista puramente matemático, la ecuación (2.35) puede tener numerosas soluciones, pero las únicas físicamente aceptables serán aquellas correspondientes a diversos valores de la energía E que satisfagan las siguientes condiciones:

1. ψ debe ser cuadráticamente integrable; es decir, la integral $\int_{\text{todo el espacio}} |\psi|^2 d\tau$ ⁶ debe ser un número finito ($< \infty$). Alternativamente, podemos enunciar esta condición diciendo que la función ψ debe ser cero en los límites o contornos del sistema.
2. ψ debe tomar un único valor en cada punto del espacio.
3. ψ debe ser continua.

Las funciones que satisfacen las tres condiciones anteriores se dice de ellas que se *comportan bien*. El buen comportamiento para la función ψ es un requerimiento que tiene como base esperar un valor razonable, desde el punto de vista físico, para la densidad de probabilidad $|\psi|^2$, ya que debe conducir a una probabilidad total finita, debe ser continua (como la probabilidad clásica) y debe asignar, sin ambigüedad, una única densidad de probabilidad para el sistema en cada punto del espacio.

Las distintas soluciones a la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo suelen ser designadas por⁷ $\psi_n(r)$, donde $n = 1, 2, 3, \dots$ y representan diferentes estados estacionarios. Estas soluciones constituyen un ejemplo de **conjunto completo de funciones**. Un conjunto $\{\psi_n(r)\}$ de funciones se dice que es completo si cualquier función arbitraria $f(r)$, que cumpla las mismas condiciones de contorno que las funciones $\psi_n(r)$, puede ser expandida como⁸

$$f(r) = \sum_{i=1}^{\infty} c_i \psi_i(r) \quad (2.36)$$

donde los coeficientes $\{c_i\}$ son constantes que, en general, pueden ser números complejos.

⁶ En el caso de una partícula (por ejemplo un electrón) y de un espacio tridimensional cartesiano, $d\tau = dx dy dz$. Si el sistema estuviera constituido por dos partículas y el mismo tipo de espacio, $d\tau = dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2$.

⁷ Para abreviar, utilizaremos el término $\psi_n(r)$ en lugar de $\psi_n(x,y,z)$; r hace referencia al vector posición de la partícula, vector cuyas componentes cartesianas son (x,y,z) .

⁸ Este concepto es semejante al que conocemos en el caso de los vectores en el espacio. El conjunto de vectores unitarios $\{\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}\}$ constituye un conjunto completo de vectores en el espacio, ya que cualquier vector \mathbf{a} , puede ser expresado como combinación lineal de ellos; es decir, $\mathbf{a} = a_x \mathbf{i} + a_y \mathbf{j} + a_z \mathbf{k}$. Las componentes a_x , a_y y a_z desempeñan un papel análogo al que desempeñan los coeficientes c_i en la ecuación (2.36).

Una solución general de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, $\hat{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$, puede ser expresada como una combinación lineal de soluciones del estado estacionario (ecuación (2.26)):

$$\Psi(r, t) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \psi_n(r) \exp(-iE_n t / \hbar) \quad (2.37)$$

EJERCICIO 2.1

Siendo $\psi_i(r)$ función propia del operador hamiltoniano \hat{H} , con valor propio E_i , (es decir, $\hat{H}\psi_i(r) = E_i\psi_i(r)$), comprueba que, en general, $f(r)$ dada por la ecuación (2.36) no es función propia de dicho operador. ¿En qué caso sí lo sería?

EJERCICIO 2.2

Siendo $\psi_i(r)$ función propia del operador hamiltoniano \hat{H} , demuestra que la función $\Psi(r, t)$, dada por la ecuación (2.37), es solución de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo.

6. Interpretación vectorial de las funciones de onda

La ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, ecuación (2.15) o (2.24), es una ecuación diferencial lineal, homogénea y de segundo orden, cuyas soluciones satisfacen una propiedad de superposición muy importante:

Si $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \dots$ son soluciones de la ecuación de Schrödinger, cualquier combinación lineal de ellas, $\sum a_i \Psi_i$, donde los coeficientes a_i son, en el caso más general, números complejos, es también una solución de dicha ecuación.

El principio de superposición enunciado implica que, de alguna forma, las funciones representativas de los estados pueden ser “sumadas” para producir nuevos estados. Esto sugiere que las funciones de estado se comportan, ellas mismas, de forma análoga a como se comportan los vectores, puesto que los vectores pueden ser sumados para generar nuevos vectores. Sin embargo, los vectores que uno debe contemplar como análogos a las funciones de onda, deben ser vectores definidos en un espacio complejo de dimensiones infinitas. Aunque es imposible visualizar vectores más allá de un espacio real tridimensional, mucha de la terminología del espacio vectorial real tridimensional puede ser aplicada a un espacio complejo de cualquier dimensión.

Adoptando la terminología introducida por Dirac, los vectores que describen los estados estacionarios cuánticos A, B, C, ... son denominados *vectores ket* y se escriben en la forma $|A\rangle, |B\rangle, |C\rangle, \dots$. Estos vectores son representación de las funciones de onda $\psi_A, \psi_B, \psi_C, \dots$ correspondientes a los anteriores estados estacionarios A, B, B, Puesto que estos vectores están definidos en un espacio vectorial complejo, resulta matemáticamente necesario introducir un segundo conjunto de vectores, relacionados con los anteriores, $\langle A|, \langle B|, \langle C|, \dots$ llamados *vectores bra*⁹. Conjuntamente los bra y ket vectores constituyen un *conjunto dual*. El ket $|A\rangle$ y el bra $\langle A|$ son igualmente

⁹ Los nombres “bra” y “ket” provienen de la palabra “bracket”, en referencia a los símbolos \langle y \rangle .

válidos para representar el estado A del sistema cuántico. El vector bra $\langle A|$ es el complejo conjugado transpuesto (o lo que es lo mismo el adjoint) del vector ket $|A\rangle$ y viceversa¹⁰. Por tanto, podemos escribir

$$\langle A|^+ = |A\rangle \quad \text{y} \quad |A\rangle^+ = \langle A|$$

El producto escalar de un bra $\langle A|$ y un ket $|B\rangle$ se escribe $\langle A|B\rangle$; en general esto no es igual al producto escalar del bra $\langle B|$ por el ket $|A\rangle$, es decir, generalmente, $\langle A|B\rangle \neq \langle B|A\rangle$ ¹¹.

Supongamos que tenemos un estado estacionario descrito por la función de onda

$$\psi_A(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(-i\varphi) \quad (2.38)$$

donde $0 \leq \varphi \leq 2\pi$ define la configuración espacial. El vector ket $|A\rangle$ representa $\psi_A(\varphi)$ tal como se indica en la expresión (2.38) y el vector bra $\langle A|$ representa el complejo conjugado $\psi_A^*(\varphi) = \sqrt{2\pi} \exp(+i\varphi)$ (en este caso, al tener solo una componente, no tiene sentido el término transpuesto). El cuadrado del módulo (o de la *norma*) del vector $|A\rangle$ (o del $\langle A|$) viene dado por el producto escalar

$$\langle A|A\rangle = \int_0^{2\pi} \psi_A^* \psi_A d\varphi = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{i\varphi} e^{-i\varphi} d\varphi = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi = 1$$

Nótese que la normalización (a un valor 1) de la función de onda $\psi_A(\varphi)$ es equivalente a tomar el vector $|A\rangle$, o el $\langle A|$, de longitud unidad. Un vector $|A\rangle$ y cualquiera de sus múltiplos $\alpha|A\rangle$ (donde $\alpha \in \mathbb{R}$) representan el mismo estado cuántico del sistema. Esta propiedad de los vectores bra y ket implica que es la “dirección” del vector la que especifica el estado del sistema y no su magnitud o módulo.

¹⁰ El término complejo conjugado transpuesto (es decir, adjoint) de un vector es una generalización del complejo conjugado de un número complejo. Sin embargo, los bras y kets son, en general, funciones complejas y no pueden ser divididas siempre en una parte real y otra imaginaria, tal como ocurre siempre con un número complejo. Sin embargo, con ciertas restricciones, esta analogía con los números complejos es útil. Cuando un vector bra se multiplica, por la derecha, con su dual ket, el resultado es un escalar. Ocurre algo análogo a lo que ocurre cuando multiplicamos un número complejo $z = a + ib$ con su complejo conjugado $z^* = a - ib$, obtenemos el cuadrado del módulo de z , o de z^* , $a^2 + b^2$. La parte “transpuesto” del concepto adjoint (= complejo conjugado transpuesto) es importante cuando los vectores vienen representados por matrices fila o matrices columna de sus componentes; entonces el término transpuesto exige transformar un vector fila en una columna (o viceversa).

¹¹ Esto es análogo al hecho de que si z y w son dos números complejos diferentes, entonces $z^* w$ no es igual a $w^* z$, a menos que z y w sean reales puros o imaginarios puros. Evidentemente, si $|A\rangle$ y $|B\rangle$ son reales, entonces $\langle A|B\rangle = \langle B|A\rangle$; ya que se trata de un producto escalar de dos vectores ordinarios (de componentes reales).

EJERCICIO 2.3

Considera los vectores columna

$$|r_1\rangle = \begin{bmatrix} 2 \\ 1+i \\ -3i \end{bmatrix} \quad \text{y} \quad |r_2\rangle = \begin{bmatrix} i \\ 2-2i \\ 4 \end{bmatrix}.$$

Se pide:

- Calcula los productos escalares $\langle r_1 | r_2 \rangle$ y $\langle r_2 | r_1 \rangle$.
- Normaliza $|r_1\rangle$ y $|r_2\rangle$.
- Haz cero la parte imaginaria de cada componente de los vectores $|r_1\rangle$ y $|r_2\rangle$, y, con estos nuevos vectores, vuelve a calcular los apartados a) y b).

7. Ortonormalidad de funciones de onda

Supongamos que $|\psi_i\rangle$ y $|\psi_j\rangle$ representan los vectores ket correspondientes a dos estados cuánticos cuyas funciones de onda son, respectivamente, ψ_i y ψ_j . Podemos introducir la notación integral en la forma

$$\int \dots \int_R \psi_i^* \hat{A} \psi_j d\tau = \langle \psi_i | \hat{A} | \psi_j \rangle \quad (2.39)$$

donde \hat{A} representa un operador arbitrario, τ el conjunto de variables (por ejemplo x,y,z) y R la región del espacio sobre la que se integra.

Las integrales de este tipo son las que comúnmente nos encontramos en la química cuántica¹². Cuando \hat{A} es el operador unidad ($\hat{1}$, o lo que es lo mismo, multiplicar por 1), la integral (2.39) se reduce al “producto escalar” $\langle \psi_i | \psi_j \rangle$.

Frecuentemente los vectores representativos de estados mecanocuánticos suelen ser, o bien directamente ortogonales, o pueden ser ortogonalizados por conveniencia. Dos vectores $|\psi_i\rangle$ y $|\psi_j\rangle$ se dicen ortogonales si $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = 0$. Si estos vectores son también escogidos de modo que su módulo sea la unidad, $\langle \psi_i | \psi_i \rangle = \langle \psi_j | \psi_j \rangle = 1$, ambas situaciones pueden ser representadas utilizando un delta de Kronecker (δ_{ij}):

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad i,j = 1,2,3,\dots \quad (2.40)$$

donde $\delta_{ij} = 0$ si $i \neq j$ y $\delta_{ij} = 1$ si $i = j$.

Cuando se cumple la condición (2.40), los vectores $|\psi_i\rangle$ y $|\psi_j\rangle$ (o equivalentemente $\langle \psi_i |$ y $\langle \psi_j |$) se dice que son ortonormales, es decir, son ortogonales y están normalizados.

Si una función de onda ψ no está normalizada, el producto escalar de ella consigo misma será

¹² Estas integrales también son conocidas como elementos ij de matriz correspondientes, en este caso, al operador \hat{A} . A menudo se simboliza en la forma A_{ij} .

$$\langle \psi | \psi \rangle = Q^2 \quad (2.41)$$

donde Q es el módulo o “longitud” del vector $|\psi\rangle$. Por tanto, el nuevo vector $|Q^{-1}\psi\rangle$ tendrá “longitud unidad”. Así,

$$\langle Q^{-1}\psi | Q^{-1}\psi \rangle = Q^{-2} \langle \psi | \psi \rangle = Q^{-2} Q^2 = 1.$$

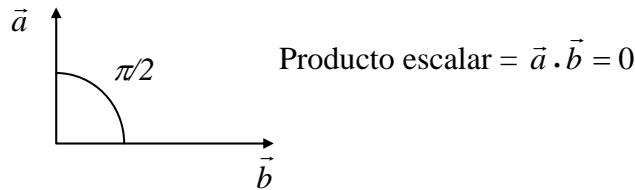
Para normalizar una función de onda, simplemente la hemos de multiplicar por la inversa de su módulo (es lo que llamamos constante de normalización).

Como ejemplo sencillo, vamos a normalizar la función $\psi = \text{sen}x$ en el intervalo $0 \leq x \leq \pi$.

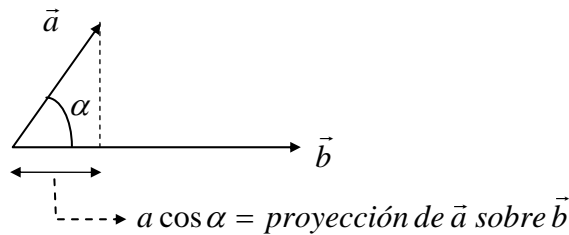
$$\langle \psi | \psi \rangle = \int_0^{\pi} \text{sen}x \text{sen}x \, dx = \frac{\pi}{2}$$

Por tanto, $Q = (\pi/2)^{1/2}$, y la función normalizada es $\psi = \left(\frac{\pi}{2}\right)^{-1/2} \text{sen}x$.

El concepto de ortogonalidad puede ser fácilmente visualizado mediante el ejemplo de dos vectores en un espacio cartesiano bi o tridimensional:



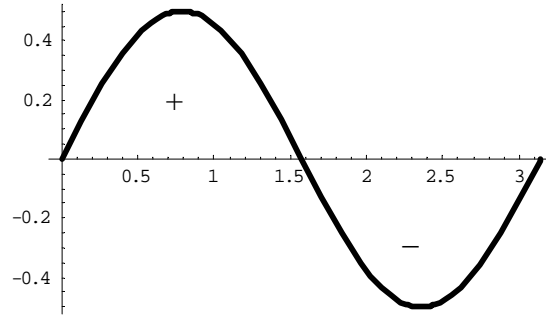
Evidentemente, cuando dos vectores, como los de la figura anterior, son ortogonales (perpendiculares), la proyección de uno sobre el otro es nula; a diferencia de dos vectores no ortogonales como los de la figura siguiente:



Así, dos vectores que representen sendas funciones de onda ψ_1 y ψ_2 serán ortogonales cuando el “solapamiento” entre ellos sea cero. Por ejemplo, consideremos los vectores $|\psi_1\rangle$ y $|\psi_2\rangle$ que representan, respectivamente, las funciones de onda $\text{sen}x$ y $\text{cos}x$. El solapamiento entre ambas, en el intervalo $0 \leq x \leq \pi$, será $\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = \int_0^{\pi} \text{sen}x \cos x \, dx = 0$.

Por tanto, $|\psi_1\rangle$ y $|\psi_2\rangle$ son ortogonales. En la figura siguiente podemos apreciar que el solapamiento entre las funciones $\text{sen}x$ y $\text{cos}x$, en el intervalo $0 \leq x \leq \pi$ es cero; o

equivalentemente, el área encerrada bajo la curva $y = \sin x \cos x$, en el mencionado intervalo, es nula.



Como hemos visto, podemos entender la ortogonalidad de dos vectores que representan funciones de onda, de una forma intuitiva, similar a la de dos vectores en un espacio cartesiano tridimensional.

8. Operadores. Adjunto de un operador. Operador hermítico

Un concepto fundamental dentro del campo de la mecánica cuántica es el de *operador*. Un operador simboliza una operación matemática, más o menos compleja, que debe aplicarse a una función. Por ejemplo, $\partial/\partial x$ es el operador que indica que, la función a la que acompaña, debe derivarse con respecto a x (así, $\frac{\partial}{\partial x}(x^3 + 2x) = 3x^2 + 2$); el operador \hat{x} indica que, la función a la que acompaña, debe multiplicarse por x (por ejemplo, $\hat{x}(x^2 + 2x) = x(x^2 + 2x) = x^3 + 2x^2$). El operador más simple que podemos considerar es el operador identidad \hat{I} , el cual deja invariante la función sobre la que actúa (así, $\hat{I}f = f$). Nosotros designaremos los operadores con un signo de intercalación, como en \hat{A} . El símbolo del operador siempre se colocará a la izquierda de la función sobre la que aplica.

Para cualquier variable dinámica clásica $a(p,q)$, dependiente del momento lineal p y de la posición q , existe el correspondiente operador mecanocuántico $\hat{A}(p,q)$. Es más, existen operadores mecanocuánticos para los cuales no existe el análogo clásico.

Los operadores mecanocuánticos relacionados con magnitudes mensurables siempre son lineales; esto es así ya que el resultado de una operación sobre un sistema compuesto, debe ser el mismo que cuando la operación se realiza sobre cada una de las partes componentes del sistema y luego se combinan los resultados parciales. Matemáticamente diremos que un operador \hat{A} es lineal si dadas dos (o más) funciones f_1 y f_2 sobre las que opera, se cumple

$$\hat{A}(c_1 f_1 + c_2 f_2) = c_1 \hat{A}f_1 + c_2 \hat{A}f_2 \quad (2.42)$$

siendo c_1 y c_2 dos constantes cualesquiera.

Además, puesto que todas las magnitudes mensurables están, en última instancia, relacionadas con aparatos de medida, es necesario que los correspondientes operadores tengan valores esperados reales. Tanto este último requerimiento, como el anterior (el

operador debe ser lineal), lo encontramos en un clase de operadores conocidos como operadores *auto-adjuntos* o *hermíticos*.

Por definición, dos operadores, \hat{G} y \hat{G}^+ , se dice que son adjuntos si sus respectivos valores esperados son complejos conjugados uno del otro. Por tanto, si \hat{G} y \hat{G}^+ son un par de operadores adjuntos (que tienen el mismo dominio¹³), entonces

$$\langle \hat{G}^+ \rangle = \langle \hat{G} \rangle^* \quad (2.43)$$

y, además, $(\hat{G}^+)^+ = \hat{G}$ (el adjunto del adjunto de un operador es el mismo operador).

De acuerdo con la ecuación (2.43), si los valores propios de un operador son números reales, es necesario que $\hat{G}^+ = \hat{G}$; esto es, el operador \hat{G} debe ser *auto-adjunto*, o *hermítico*.

A continuación vamos a demostrar un importante teorema concerniente a operadores adjuntos, el cual constituye una herramienta muy útil para otras demostraciones y manipulaciones de integrales que involucran operadores.

Teorema 1

Si \hat{G} y \hat{G}^+ son dos operadores adjuntos, y ϕ_1 y ϕ_2 son dos funciones de su dominio, entonces

$$\langle \phi_1 | \hat{G}^+ | \phi_2 \rangle = \langle \hat{G} \phi_1 | \phi_2 \rangle$$

Demostración

Por definición de operadores adjuntos, ecuación (2.43), se tiene $\langle \hat{G}^+ \rangle = \langle \hat{G} \rangle^*$, o lo que es lo mismo

$$\langle \phi | \hat{G}^+ | \phi \rangle = \langle \phi | \hat{G} | \phi \rangle^* \quad (2.44)$$

donde ϕ es una función arbitraria del dominio de \hat{G} y \hat{G}^+ . Consideremos ahora dos casos concretos para la función ϕ .

$$\text{caso 1) } \phi = \phi_1 + \phi_2$$

$$\text{caso 2) } \phi = \phi_1 + i \phi_2$$

Sustituyendo la función ϕ del caso 1 en la expresión (2.44) obtenemos

$$\begin{aligned} \langle (\phi_1 + \phi_2) | \hat{G}^+ | (\phi_1 + \phi_2) \rangle &= \langle (\phi_1 + \phi_2) | \hat{G} | (\phi_1 + \phi_2) \rangle^* \rightarrow \\ \langle \phi_1 | \hat{G}^+ | \phi_1 \rangle + \langle \phi_1 | \hat{G}^+ | \phi_2 \rangle + \langle \phi_2 | \hat{G}^+ | \phi_1 \rangle + \langle \phi_2 | \hat{G}^+ | \phi_2 \rangle &= \\ &= \langle \phi_1 | \hat{G} | \phi_1 \rangle^* + \langle \phi_1 | \hat{G} | \phi_2 \rangle^* + \langle \phi_2 | \hat{G} | \phi_1 \rangle^* + \langle \phi_2 | \hat{G} | \phi_2 \rangle^* \end{aligned}$$

De acuerdo con la ecuación (2.44), $\langle \phi_1 | \hat{G}^+ | \phi_1 \rangle = \langle \phi_1 | \hat{G} | \phi_1 \rangle^*$ y $\langle \phi_2 | \hat{G}^+ | \phi_2 \rangle = \langle \phi_2 | \hat{G} | \phi_2 \rangle^*$, con lo cual, la ecuación anterior se simplifica para dar

$$\langle \phi_1 | \hat{G}^+ | \phi_2 \rangle + \langle \phi_2 | \hat{G}^+ | \phi_1 \rangle = \langle \phi_1 | \hat{G} | \phi_2 \rangle^* + \langle \phi_2 | \hat{G} | \phi_1 \rangle^* \quad (2.45)$$

Por otra parte, si sustituimos la función ϕ del caso 2 en la expresión (2.44) obtenemos

$$\langle (\phi_1 + i\phi_2) | \hat{G}^+ | (\phi_1 + i\phi_2) \rangle = \langle (\phi_1 + i\phi_2) | \hat{G} | (\phi_1 + i\phi_2) \rangle^* \rightarrow$$

¹³ Una función ϕ se dice que pertenece al dominio de un operador \hat{F} si existe el módulo de $\hat{F}\phi$; es decir, si $|\hat{F}\phi| = \sqrt{\langle \hat{F}\phi | \hat{F}\phi \rangle}$ existe.

$$\begin{aligned}
\int_{\text{all space}} (\phi_1 + i\phi_2)^* \hat{G}^+ (\phi_1 + i\phi_2) d\tau &= \left[\int_{\text{all space}} (\phi_1 + i\phi_2)^* \hat{G} (\phi_1 + i\phi_2) d\tau \right]^* \rightarrow \\
\int_{\text{all space}} (\phi_1^* - i\phi_2^*) \hat{G}^+ (\phi_1 + i\phi_2) d\tau &= \left[\int_{\text{all space}} (\phi_1^* - i\phi_2^*) \hat{G} (\phi_1 + i\phi_2) d\tau \right]^* \rightarrow \\
\langle \phi_1 | \hat{G}^+ | \phi_1 \rangle + i \langle \phi_1 | \hat{G}^+ | \phi_2 \rangle - i \langle \phi_2 | \hat{G}^+ | \phi_1 \rangle - i^2 \langle \phi_2 | \hat{G}^+ | \phi_2 \rangle &= \\
&= \langle \phi_1 | \hat{G} | \phi_1 \rangle^* + (i \langle \phi_1 | \hat{G} | \phi_2 \rangle)^* - (i \langle \phi_2 | \hat{G} | \phi_1 \rangle)^* - (i^2 \langle \phi_2 | \hat{G} | \phi_2 \rangle)^*
\end{aligned}$$

Si en la igualdad anterior tenemos en cuenta que

$$\begin{aligned}
- i^2 &= -1 \\
- (i \langle \phi_1 | \hat{G} | \phi_2 \rangle)^* &= -i \langle \phi_1 | \hat{G} | \phi_2 \rangle^* \text{ y } (i \langle \phi_2 | \hat{G} | \phi_1 \rangle)^* = -i \langle \phi_2 | \hat{G} | \phi_1 \rangle^* \\
- \text{ y, nuevamente, que } \langle \phi_1 | \hat{G}^+ | \phi_1 \rangle &= \langle \phi_1 | \hat{G} | \phi_1 \rangle^* \text{ y } \langle \phi_2 | \hat{G}^+ | \phi_2 \rangle = \langle \phi_2 | \hat{G} | \phi_2 \rangle^*
\end{aligned}$$

tendremos, después de dividir por el factor común i ,

$$\langle \phi_1 | \hat{G}^+ | \phi_2 \rangle - \langle \phi_2 | \hat{G}^+ | \phi_1 \rangle = \langle \phi_2 | \hat{G} | \phi_1 \rangle^* - \langle \phi_1 | \hat{G} | \phi_2 \rangle^* \quad (2.46)$$

Sumando las ecuaciones (2.45) y (2.46) y dividiendo por 2 tenemos $\langle \phi_1 | \hat{G}^+ | \phi_2 \rangle = \langle \phi_2 | \hat{G} | \phi_1 \rangle^*$. Si tenemos en cuenta que

$$\langle \phi_2 | \hat{G} | \phi_1 \rangle^* = \langle \phi_2 | (\hat{G} \phi_1) \rangle^* = \left[\int_{\text{all space}} \phi_2^* (\hat{G} \phi_1) d\tau \right]^* = \int_{\text{all space}} (\hat{G} \phi_1)^* \phi_2 d\tau = \langle \hat{G} \phi_1 | \phi_2 \rangle,$$

obtenemos finalmente,

$$\boxed{\langle \phi_1 | \hat{G}^+ | \phi_2 \rangle = \langle \hat{G} \phi_1 | \phi_2 \rangle} \quad (2.47)$$

La ecuación (2.47) (válida para un par de operadores adjuntos) se conoce como **regla de turnover**. Un caso particular de la regla de turnover lo tenemos cuando el operador \hat{G} es hermítico. En este caso, puesto que entonces $\hat{G}^+ = \hat{G}$, la ecuación (2.47) queda en la forma

$$\boxed{\langle \phi_1 | \hat{G} | \phi_2 \rangle = \langle \hat{G} \phi_1 | \phi_2 \rangle} \quad (2.48)$$

que utilizando la notación estándar para las integrales, la podemos escribir en la forma

$$\int \phi_1^* \hat{G} \phi_2 d\tau = \int (\hat{G} \phi_1)^* \phi_2 d\tau \quad (2.49)$$

La anterior ecuación (2.49), o su equivalente ecuación (2.48), suele utilizarse, en la práctica, como definición de operador hermítico.

La regla de turnover puede ser usada para demostrar algunas relaciones concernientes a sumas y productos de operadores:

$$1. (\hat{F} + \hat{G})^+ = \hat{F}^+ + \hat{G}^+$$

$$\text{Demostración} \quad \langle \phi_1 | (\hat{F} + \hat{G})^+ | \phi_2 \rangle = \langle (\hat{F} + \hat{G}) \phi_1 | \phi_2 \rangle = \langle \hat{F} \phi_1 | \phi_2 \rangle + \langle \hat{G} \phi_1 | \phi_2 \rangle$$

$$= \langle \phi_1 | \hat{F}^+ | \phi_2 \rangle + \langle \phi_1 | \hat{G}^+ | \phi_2 \rangle = \langle \phi_1 | (\hat{F}^+ + \hat{G}^+) | \phi_2 \rangle \Rightarrow$$

$$\boxed{(\hat{F} + \hat{G})^+ = \hat{F}^+ + \hat{G}^+} \quad (2.50)$$

2. $(\hat{F} \hat{G})^+ = \hat{G}^+ \hat{F}^+$

Demostración

$$\langle \phi_1 | (\hat{F} \hat{G})^+ | \phi_2 \rangle = \langle (\hat{F} \hat{G}) \phi_1 | \phi_2 \rangle = \langle \hat{F} (\hat{G} \phi_1) | \phi_2 \rangle = \langle \hat{G} \phi_1 | \hat{F}^+ | \phi_2 \rangle = \langle \phi_1 | \hat{G}^+ \hat{F}^+ | \phi_2 \rangle \Rightarrow$$

$$\boxed{(\hat{F} \hat{G})^+ = \hat{G}^+ \hat{F}^+} \quad (2.51)$$

La regla de turnover también nos va a permitir la demostración de los dos teoremas siguientes. En ellos estableceremos dos propiedades muy importantes de los operadores hermíticos.

Teorema 2 “Los valores propios de los operadores hermíticos son reales”

Demostración

Consideremos la ecuación de valores propios $\hat{A}\psi = a\psi$, donde asumimos que el operador \hat{A} es hermítico ($\hat{A}^+ = \hat{A}$). Multiplicando, la anterior ecuación de valores propios, por ψ^* (por la izquierda) e integrando obtenemos

$$\int \psi^* \hat{A} \psi d\tau = a \int \psi^* \psi d\tau, \text{ o equivalentemente, } \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = a \langle \psi | \psi \rangle \quad (2.52)$$

Puesto que \hat{A} es hermítico, la regla de turnover (ecuación (2.48) para operadores hermíticos) nos permite escribir

$$\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \langle \hat{A} \psi | \psi \rangle = \int (\hat{A} \psi)^* \psi d\tau = \int a^* \psi^* \psi d\tau = a^* \langle \psi | \psi \rangle \quad (2.53)$$

Comparando (2.52) y (2.53), se tiene $a^* = a \rightarrow a$ es real

Teorema 3 “Las funciones propias no-degeneradas¹⁴ de un operador hermítico son automáticamente ortogonales”

Demostración

Supongamos que ψ_k y ψ_m son dos funciones propias de un operador hermítico \hat{A} . Las ecuaciones de valor propio serán

$$\begin{aligned} \hat{A} \psi_k &= a_k \psi_k \\ \hat{A} \psi_m &= a_m \psi_m \end{aligned}$$

¹⁴ Dos funciones propias de un operador se dice que son no-degeneradas cuando los valores propios de las mismas son distintos. Funciones propias degeneradas serán, por tanto, aquellas funciones distintas que tienen idéntico valor propio.

Si $a_k \neq a_m$, las funciones ψ_k y ψ_m son no-degeneradas; de otra forma, dichas funciones serían degeneradas. Nosotros vamos a asumir que las funciones ψ_k y ψ_m son no-degeneradas. Consideremos, a continuación, la integral

$$\langle \psi_k | \hat{A} | \psi_m \rangle = a_m \langle \psi_k | \psi_m \rangle \quad (2.54)$$

Aplicando la regla de turnover tenemos

$$\langle \psi_k | \hat{A} | \psi_m \rangle = \langle \hat{A} \psi_k | \psi_m \rangle = a_k^* \langle \psi_k | \psi_m \rangle = a_k \langle \psi_k | \psi_m \rangle \quad (2.55)$$

(para llegar a la ecuación (2.55) hemos considerado que $a_k^* = a_k$; esto es así puesto que los valores propios de un operador hermítico son reales –teorema 2–)

Restando miembro a miembro las ecuaciones (2.55) y (2.54) obtenemos

$$(a_k - a_m) \langle \psi_k | \psi_m \rangle = 0$$

Puesto que, por hipótesis, $a_k \neq a_m$, la anterior expresión conduce a $\langle \psi_k | \psi_m \rangle = 0$; es decir, las funciones ψ_k y ψ_m son ortogonales.

Puesto que las funciones propias degeneradas son linealmente independientes, siempre pueden ser transformadas en un conjunto de funciones ortogonales. Por tanto, siempre que tratemos con operadores hermíticos, asumiremos que las funciones propias son ortogonales (bien porque lo sean de forma automática, o porque previamente se hayan ortogonalizado – ver apéndice 2: método de ortogonalización de Schmidt –).

9. Operador normal

Algunas de las propiedades más importantes de los operadores hermíticos son más fácilmente deducibles considerando una clase de operadores definidos por

$$\hat{\Lambda} = \hat{A} + i\hat{B} \quad (2.56)$$

donde \hat{A} y \hat{B} son operadores hermíticos. Al considerar el adjunto del operador $i\hat{B}$, vemos que $(i\hat{B})^+ = \hat{B}^+ i^+ = \hat{B} i^* = \hat{B}(-i) = -i\hat{B}$ (tener en cuenta que \hat{B} es hermítico). Cualquier operador \hat{M} cuyo adjunto sea su opuesto ($\hat{M}^+ = -\hat{M}$) se dice que es antihermítico. Por tanto, el operador $i\hat{B}$ es antihermítico y $\hat{\Lambda}$ resulta ser la suma de un operador hermítico \hat{A} y otro antihermítico $i\hat{B}$.

El adjunto del operador $\hat{\Lambda}$ será, por tanto,

$$\hat{\Lambda}^+ = \hat{A} - i\hat{B} \quad (2.57)$$

Vamos a restringir nuestro estudio a aquellos operadores $\hat{\Lambda}$ que conmutan¹⁵ con sus adjuntos, esto es,

$$[\hat{\Lambda}, \hat{\Lambda}^+] = 0. \quad (2.58)$$

¹⁵ Dos operadores \hat{A} y \hat{B} se dice que conmutan si el conmutador $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = 0$.

Un operador que conmute con su adjunto recibe el nombre de operador normal. Evidentemente cualquier operador hermítico es normal, ya que todo operador conmuta consigo mismo¹⁶; en cambio, lo inverso no es necesariamente cierto, es decir, hay operadores normales que no son hermíticos. Supongamos un operador $\hat{\Lambda}$ definido mediante la ecuación (2.56) y su adjunto definido mediante (2.57). Es inmediato calcular:

$$\begin{aligned}\hat{\Lambda}\hat{\Lambda}^+ &= (\hat{A} + i\hat{B})(\hat{A} - i\hat{B}) = \hat{A}^2 + \hat{B}^2 + i(\hat{B}\hat{A} - \hat{A}\hat{B}) = \hat{A}^2 + \hat{B}^2 + i[\hat{B}, \hat{A}] \\ \hat{\Lambda}^+\hat{\Lambda} &= (\hat{A} - i\hat{B})(\hat{A} + i\hat{B}) = \hat{A}^2 + \hat{B}^2 - i(\hat{B}\hat{A} - \hat{A}\hat{B}) = \hat{A}^2 + \hat{B}^2 - i[\hat{B}, \hat{A}]\end{aligned}$$

Restando las dos anteriores expresiones tenemos

$$[\hat{\Lambda}, \hat{\Lambda}^+] = \hat{\Lambda}\hat{\Lambda}^+ - \hat{\Lambda}^+\hat{\Lambda} = 2i[\hat{B}, \hat{A}] \quad (2.59)$$

La anterior expresión muestra que $\hat{\Lambda}$ es normal (conmuta con su adjunto) sólo si $[\hat{B}, \hat{A}] = 0$, es decir, si los operadores hermíticos \hat{B} y \hat{A} conmutan. En cambio, de las ecuaciones (2.56) y (2.57) se deduce que $\hat{\Lambda}$ es hermítico sólo si $\hat{B} = 0$ (ya que sólo entonces $\hat{\Lambda} = \hat{\Lambda}^+$). Por tanto un operador $\hat{\Lambda}$, definido de acuerdo con (2.56), con \hat{B} y \hat{A} hermíticos (siendo $\hat{B} \neq 0$) y que conmuten, representa un ejemplo concreto de operador normal no hermítico.

A continuación vamos a demostrar algunos teoremas relativos a operadores normales. Las conclusiones que saquemos también serán válidas para operadores hermíticos, puesto que, como ya hemos dicho, todo operador hermítico es normal.

Teorema 4

“Si un operador normal $\hat{\Lambda}$ tiene una función propia ψ_k con valor propio λ_k , el operador adjunto $\hat{\Lambda}^+$ tiene un valor propio λ_k^* para la misma función propia ψ_k ”

Demostración

Sea $\hat{\Lambda}\psi_k = \lambda_k\psi_k$ y consideremos la integral

$$\langle (\hat{\Lambda}^+ - \lambda_k^*)\psi_k | (\hat{\Lambda}^+ - \lambda_k^*)\psi_k \rangle. \quad (2.60)$$

Aplicando, en sentido inverso, la regla de turnover (ecuación (2.47) porque $\hat{\Lambda}$, o $\hat{\Lambda}^+$, es un operador normal pero no tiene por qué ser hermítico) resulta

$$\langle \psi_k | (\hat{\Lambda} - \lambda_k)(\hat{\Lambda}^+ - \lambda_k^*)\psi_k \rangle$$

Puesto que $\hat{\Lambda}$ y $\hat{\Lambda}^+$ conmutan, el término central $(\hat{\Lambda} - \lambda_k)(\hat{\Lambda}^+ - \lambda_k^*)$ puede ser intercambiado a $(\hat{\Lambda}^+ - \lambda_k^*)(\hat{\Lambda} - \lambda_k)$, dando

$$\langle \psi_k | (\hat{\Lambda}^+ - \lambda_k^*)(\hat{\Lambda} - \lambda_k)\psi_k \rangle = \langle \psi_k | (\hat{\Lambda}^+ - \lambda_k^*)(\lambda_k - \lambda_k)\psi_k \rangle = 0 \quad (2.61)$$

(en (2.61) téngase en cuenta que $(\hat{\Lambda} - \lambda_k)\psi_k = \hat{\Lambda}\psi_k - \lambda_k\psi_k = \lambda_k\psi_k - \lambda_k\psi_k = 0$).

El valor cero de la expresión (2.61) requiere que la integral de partida sea también cero; es decir,

$$\langle (\hat{\Lambda}^+ - \lambda_k^*)\psi_k | (\hat{\Lambda}^+ - \lambda_k^*)\psi_k \rangle = 0 \rightarrow (\hat{\Lambda}^+ - \lambda_k^*)\psi_k = 0 \rightarrow \hat{\Lambda}^+\psi_k = \lambda_k^*\psi_k \rightarrow \lambda_k^* \text{ es, también, el}$$

valor propio del operador $\hat{\Lambda}^+$ para la función ψ_k .

¹⁶ Tener en cuenta que el adjunto de un operador hermítico es él mismo.

Teorema 5

“Si $\hat{\Lambda}$ es un operador normal que conmuta con un operador cualquiera \hat{F} , y ψ_k y ψ_l son dos funciones propias no-degeneradas de $\hat{\Lambda}$, entonces $\langle \psi_k | \hat{F} | \psi_l \rangle = F_{kl} = 0$; es decir, los elementos de matriz no diagonales ($k \neq l$) del operador \hat{F} en la base $\{\psi_i\}$ son nulos”.

Demostración

$$\text{Consideremos } \lambda_l \langle \psi_k | \hat{F} | \psi_l \rangle = \langle \psi_k | \hat{F} | \lambda_l \psi_l \rangle = \langle \psi_k | \hat{F} \hat{\Lambda} | \psi_l \rangle = \langle \psi_k | \hat{\Lambda} \hat{F} | \psi_l \rangle = \langle \hat{\Lambda}^+ \psi_k | \hat{F} | \psi_l \rangle \quad (2.62)$$

(en el último paso de la cadena de igualdades (2.61), se ha tenido en cuenta la regla de turnover)

$$\text{Por el teorema 4, } \hat{\Lambda}^+ \psi_k = \lambda_k^* \psi_k, \text{ por tanto } \langle \hat{\Lambda}^+ \psi_k | \hat{F} | \psi_l \rangle = \langle \lambda_k^* \psi_k | \hat{F} | \psi_l \rangle = \lambda_k \langle \psi_k | \hat{F} | \psi_l \rangle^{17} \quad (2.63)$$

Llevando (2.63) a la ecuación (2.62) se tiene $\lambda_l \langle \psi_k | \hat{F} | \psi_l \rangle = \lambda_k \langle \psi_k | \hat{F} | \psi_l \rangle$, y por tanto,

$$(\lambda_k - \lambda_l) \langle \psi_k | \hat{F} | \psi_l \rangle = 0 \rightarrow (\lambda_k - \lambda_l) F_{kl} = 0$$

Puesto que, por hipótesis, $\lambda_k \neq \lambda_l$ (ya que las funciones de onda ψ_k y ψ_l son no-degeneradas), se tiene finalmente,

$$\langle \psi_k | \hat{F} | \psi_l \rangle = F_{kl} = 0$$

Este teorema es muy útil cuando se utilizan funciones propias de un operador normal (tal como el operador hamiltoniano) para formar elementos de matriz de un segundo operador que conmuta con el primero.

Teorema 6

“Si dos operadores \hat{A} y \hat{B} conmutan, existe al menos un conjunto completo común de funciones propias $\{\psi_k\}$ tal que $\hat{A}\psi_k = a_k\psi_k$ y $\hat{B}\psi_k = b_k\psi_k$ ”.

Demostración

Puesto que, por hipótesis, \hat{A} y \hat{B} conmutan, $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$, de acuerdo con la ecuación (2.59), los operadores $\hat{\Lambda} = \hat{A} + i\hat{B}$ y $\hat{\Lambda}^+ = \hat{A} - i\hat{B}$ también conmutan y, por consiguiente, son normales.

Por tanto, de acuerdo con el teorema 4, si ψ_k es una función propia del operador $\hat{\Lambda}$ con valor propio λ_k , el operador $\hat{\Lambda}^+$ tendrá un valor propio λ_k^* para la misma función ψ_k . Con lo cual podemos escribir

$$\hat{\Lambda}\psi_k = (\hat{A} + i\hat{B})\psi_k = (a_k + ib_k)\psi_k = \lambda_k\psi_k \quad (2.64)$$

$$\hat{\Lambda}^+\psi_k = (\hat{A} - i\hat{B})\psi_k = (a_k - ib_k)\psi_k = \lambda_k^*\psi_k \quad (2.65)$$

donde a_k y b_k son los valores propios de los operadores \hat{A} y \hat{B} , respectivamente, para la función ψ_k .

Sumando y restando las ecuaciones (2.64) y (2.65) obtenemos, respectivamente,

$$(\hat{\Lambda} + \hat{\Lambda}^+)\psi_k = 2\hat{A}\psi_k = 2a_k\psi_k \rightarrow \hat{A}\psi_k = a_k\psi_k$$

$$(\hat{\Lambda} - \hat{\Lambda}^+)\psi_k = 2i\hat{B}\psi_k = 2ib_k\psi_k \rightarrow \hat{B}\psi_k = b_k\psi_k$$

lo cual demuestra que los operadores \hat{A} y \hat{B} tienen un conjunto común $\{\psi_k\}$ de funciones propias.

El inverso de este teorema es también cierto: Si existe un conjunto completo de funciones comunes a los operadores \hat{A} y \hat{B} , entonces dichos operadores deben conmutar.

¹⁷ Nótese que $\langle \lambda_k^* \psi_k | \hat{F} | \psi_l \rangle = \int (\lambda_k^* \psi_k)^* \hat{F} \psi_l d\tau = \int \lambda_k \psi_k^* \hat{F} \psi_l d\tau = \lambda_k \int \psi_k^* \hat{F} \psi_l d\tau = \lambda_k \langle \psi_k | \hat{F} | \psi_l \rangle$

10. Valor medio, o valor esperado, en mecánica cuántica

De acuerdo con la ecuación (2.18) y utilizando $d\tau$ como elemento de volumen en coordenadas generalizadas, el valor esperado de un operador \hat{A} , supuesto hermítico, será

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{\int \phi^* \hat{A} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} = \frac{\langle \phi | \hat{A} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle}$$

donde ϕ es la función de onda del sistema.

Si la función de onda ϕ esta normalizada ($\langle \phi | \phi \rangle = 1$), la anterior expresión adopta la forma

$$\boxed{\langle \hat{A} \rangle = \int \phi^* \hat{A} \phi d\tau = \langle \phi | \hat{A} | \phi \rangle} \quad (2.66)$$

Puesto que las funciones propias del operador hermítico \hat{A} forman un conjunto completo $\{\psi_i\}$ (que asumiremos ortonormal), podemos expresar la función de onda ϕ del sistema como una combinación lineal de dichas funciones, es decir,

$$\phi = \sum_{i=1}^{\infty} c_i \psi_i \quad (2.67)$$

La mecánica cuántica establece el siguiente **postulado**:

Cuando se realiza una medida de la variable dinámica representada por el operador \hat{A} , en un sistema cuya función de onda es ϕ (dada por la ecuación (2.67)), la probabilidad de que el resultado coincida con un autovalor discreto a_k es $c_k^ c_k = |c_k|^2$; donde c_k es el coeficiente correspondiente a la función propia ψ_k en la expansión de ϕ como combinación lineal de $\{\psi_i\}$, de acuerdo con (2.67).*

En el caso en el que tanto la función de onda ϕ como las funciones propias $\{\psi_i\}$ sean conocidas, el coeficiente c_k viene dado por la expresión

$$c_k = \langle \psi_k | \phi \rangle \quad (2.68)$$

En efecto,

$$\langle \psi_k | \phi \rangle = \left\langle \psi_k \left| \sum_i c_i \psi_i \right. \right\rangle = \sum_i c_i \langle \psi_k | \psi_i \rangle = \sum_i c_i \delta_{ki} = c_k$$

(téngase en cuenta que el conjunto de funciones $\{\psi_i\}$ es ortonormal, por tanto $\langle \psi_k | \psi_i \rangle = \delta_{ki}$, lo cual da cero cuando $i \neq k$ y uno cuando $i = k$).

A partir del postulado anterior podemos predecir el valor medio (o valor esperado) que se obtendría para la variable dinámica representada por el operador \hat{A} , a partir de una larga serie de medidas sobre el sistema, colocado en idénticas condiciones inmediatamente antes de cada una de las medidas¹⁸. El valor medio del operador \hat{A} para la función de onda ϕ se obtiene como sigue:

¹⁸ De esta forma nos aseguramos que la función de onda del sistema es la misma ϕ en cada medida (es decir, en cada experimento).

De acuerdo con las ecuaciones (2.66) y (2.67) se tiene

$$\begin{aligned}
\langle \hat{A} \rangle &= \langle \phi | \hat{A} | \phi \rangle = \int \phi^* \hat{A} \phi d\tau = \int \left(\sum_k c_k^* \psi_k^* \right) \hat{A} \left(\sum_l c_l \psi_l \right) d\tau \\
&= \int \left(\sum_k c_k^* \psi_k^* \right) \left(\sum_l c_l \hat{A} \psi_l \right) d\tau = \int \left(\sum_k c_k^* \psi_k^* \right) \left(\sum_l c_l a_l \psi_l \right) d\tau \\
&= \sum_k \sum_l c_k^* c_l a_l \int \psi_k^* \psi_l d\tau = \sum_k \sum_l c_k^* c_l a_l \delta_{kl} \\
&= \sum_l c_l^* c_l a_l = \sum_l |c_l|^2 a_l
\end{aligned} \tag{2.69}$$

Puesto que $|c_l|^2$ es la probabilidad de que el valor a_l sea obtenido en una medida, el resultado anterior pone de manifiesto que el valor esperado (o valor medio) del operador \hat{A} es la suma de todos sus valores propios multiplicados, cada uno de ellos, por sus correspondientes probabilidades.

11. Construcción de operadores mecanocuánticos

Para estados estacionarios, la función de onda $\psi(x, y, z)$ es una función de las coordenadas del sistema. Por tanto, en mecánica cuántica, es conveniente emplear operadores que estén expresados también en función de estas coordenadas. En tales sistemas,

– el operador asociado a una coordenada q ($= x, y, z$) será \hat{q} ($= \hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$). Estos operadores actúan sobre una función, simplemente, multiplicándola por la correspondiente coordenada. Así, $\hat{q}(\psi) = q\psi$.

– los operadores asociados a las componentes del vector momento lineal ($p_x = m \dot{x}$, $p_y = m \dot{y}$, $p_z = m \dot{z}$) vienen representados por los operadores diferenciales:

$$\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \quad \hat{p}_y = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y}, \quad \hat{p}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} \tag{2.70}$$

el momento lineal total (vector $\mathbf{p} = \mathbf{i} p_x + \mathbf{j} p_y + \mathbf{k} p_z$) vendrá representado por

$$\hat{\mathbf{p}} = \mathbf{i} \hat{p}_x + \mathbf{j} \hat{p}_y + \mathbf{k} \hat{p}_z = \frac{\hbar}{i} \left(\mathbf{i} \frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial}{\partial z} \right) = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \tag{2.71}$$

– La energía total de un sistema conservativo está dada por $E = T + V = \frac{p^2}{2m} + V$, donde T es la energía cinética ($T = mv^2/2 = p^2/(2m)$), V es la energía potencial y $p^2 = \mathbf{p} \cdot \mathbf{p}$.

El operador representación de p^2 será

$$\hat{p}^2 = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} = -\hbar^2 \nabla^2 \tag{2.72}$$

donde ∇^2 recibe el nombre de operador laplaciano y viene dado (en coordenadas cartesianas) por

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (2.73)$$

Por consiguiente, el operador asociado a la energía total (operador hamiltoniano) será

$$\hat{E} = \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V} \quad (2.74)$$

El operador de energía potencial, \hat{V} , varía de un sistema a otro, y por tanto no es posible asignarle una forma general.

La construcción de operadores mecanocuánticos para otras variables dinámicas puede llevarse a cabo escribiendo la expresión clásica y, a continuación, reemplazar las coordenadas y las componentes del momento lineal por sus correspondientes operadores. Como ejemplo, podemos obtener el operador asociado al momento angular \vec{L} . Clásicamente,

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix} \quad (2.75)$$

El correspondiente operador mecanocuántico será

$$\hat{L} = \frac{\hbar}{i} \vec{r} \times \vec{\nabla} = \frac{\hbar}{i} \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ \hat{x} & \hat{y} & \hat{z} \\ \partial/\partial x & \partial/\partial y & \partial/\partial z \end{vmatrix}. \quad (2.76)$$

12. Principio generalizado de incertidumbre

En el apartado 5 del tema 1 ya introdujimos el principio de incertidumbre particularizado para la posición y el momento lineal. En este apartado vamos a obtener dicho principio de una forma más general y rigurosa.

Consideremos una serie de medidas del observable f (representado por el operador \hat{F}) en un sistema cuya función de onda es ψ inmediatamente antes de cada medida. El valor medio que resulta es igual al valor esperado $\langle \hat{F} \rangle$, el cual si ψ está normalizada vendrá dado por

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

Por incertidumbre entenderemos el valor medio de la desviación de la medida respecto de la media. El operador que representa esta incertidumbre será $(\hat{F} - \langle \hat{F} \rangle)$. De esta forma el cuadrado de la incertidumbre estará asociado al operador $(\hat{F} - \langle \hat{F} \rangle)^2$. Si representamos por Δf la incertidumbre de la medida del observable f , tendremos:

$$(\Delta f)^2 = \int \psi^* (\hat{F} - \langle \hat{F} \rangle)^2 \psi d\tau = \int \psi^* \hat{F}_1^2 \psi d\tau \quad (2.77)$$

$$\text{Donde hemos definido } \hat{F}_1 = \hat{F} - \langle \hat{F} \rangle \quad (2.78)$$

Si el operador \hat{F} es hermítico, \hat{F}_1 también lo será, ya que $\langle \hat{F} \rangle$ es un número. Por tanto,

$$(\Delta f)^2 = \int \psi^* \hat{F}_1 (\hat{F}_1 \psi) d\tau \xrightarrow{\text{regla turnover}} (\Delta f)^2 = \int (\hat{F}_1 \psi)^* (\hat{F}_1 \psi) d\tau = \int |\hat{F}_1 \psi|^2 d\tau \quad (2.79)$$

Análogamente, si efectuamos (en el mismo sistema) medidas del observable g , representado por el operador hermítico \hat{G} , el valor esperado será $\langle \hat{G} \rangle = \int \psi^* \hat{G} \psi d\tau$ y, mediante un procedimiento idéntico al empleado para obtener la expresión (2.79), podemos obtener, para el cuadrado de la incertidumbre de la medida de g , la expresión:

$$(\Delta g)^2 = \int |\hat{G}_1|^2 d\tau \quad (2.80)$$

Siendo

$$\hat{G}_1 = \hat{G} - \langle \hat{G} \rangle \quad (2.81)$$

Multiplicando las expresiones (2.79) y (2.80), obtenemos

$$(\Delta f)^2 (\Delta g)^2 = \int |\hat{F}_1 \psi|^2 d\tau \int |\hat{G}_1 \psi|^2 d\tau \quad (2.82)$$

Si tenemos en cuenta la desigualdad de Schwarz, $\int |f|^2 d\tau \int |g|^2 d\tau \geq \left| \int f^* g d\tau \right|^2$, en la ecuación (2.82), tendremos

$$(\Delta f)^2 (\Delta g)^2 = \int |\hat{F}_1 \psi|^2 d\tau \int |\hat{G}_1 \psi|^2 d\tau \geq \left| \int (\hat{F}_1 \psi)^* (\hat{G}_1 \psi) d\tau \right|^2 \quad (2.83)$$

Por otra parte, aplicando (a la inversa) la regla de turnover, tendremos

$$\int (\hat{F}_1 \psi)^* (\hat{G}_1 \psi) d\tau = \int \psi^* \hat{F}_1 \hat{G}_1 \psi d\tau \quad (2.84)$$

Además,

$$\hat{F}_1 \hat{G}_1 = \frac{1}{2} (\hat{F}_1 \hat{G}_1 - \hat{G}_1 \hat{F}_1) + \frac{1}{2} (\hat{F}_1 \hat{G}_1 + \hat{G}_1 \hat{F}_1) \quad (2.85)$$

Si llevamos la ecuación (2.85) a la (2.84) obtenemos

$$\begin{aligned} \int (\hat{F}_1 \psi)^* (\hat{G}_1 \psi) d\tau &= \frac{1}{2} \int \psi^* (\hat{F}_1 \hat{G}_1 - \hat{G}_1 \hat{F}_1) \psi d\tau + \frac{1}{2} \int \psi^* (\hat{F}_1 \hat{G}_1 + \hat{G}_1 \hat{F}_1) \psi d\tau \rightarrow \\ \int (\hat{F}_1 \psi)^* (\hat{G}_1 \psi) d\tau &= \frac{-i}{2} \int \psi^* \{i(\hat{F}_1 \hat{G}_1 - \hat{G}_1 \hat{F}_1)\} \psi d\tau + \frac{1}{2} \int \psi^* (\hat{F}_1 \hat{G}_1 + \hat{G}_1 \hat{F}_1) \psi d\tau \end{aligned} \quad (2.86)$$

Aplicando las relaciones 1 y 2, consecuencia del teorema 1, es inmediato demostrar que si los operadores \hat{F}_1 y \hat{G}_1 son hermíticos, también lo serán los operadores $i(\hat{F}_1 \hat{G}_1 - \hat{G}_1 \hat{F}_1)$ y $(\hat{F}_1 \hat{G}_1 + \hat{G}_1 \hat{F}_1)$. Con lo cual, de acuerdo con el teorema 2, sus valores son reales; y, por consiguiente también son reales las cantidades $\int \psi^* \{i(\hat{F}_1 \hat{G}_1 - \hat{G}_1 \hat{F}_1)\} \psi d\tau$ y $\int \psi^* (\hat{F}_1 \hat{G}_1 + \hat{G}_1 \hat{F}_1) \psi d\tau$. Lo anterior implica que la ecuación (2.86) es del tipo

$$\int (\hat{F}_1 \psi)^* (\hat{G}_1 \psi) d\tau = a - bi$$

donde

$$a = \frac{1}{2} \int \psi^* (\hat{F}_1 \hat{G}_1 + \hat{G}_1 \hat{F}_1) \psi d\tau \quad \text{y} \quad b = -\frac{1}{2} \int \psi^* \{i(\hat{F}_1 \hat{G}_1 - \hat{G}_1 \hat{F}_1)\} \psi d\tau$$

Puesto que el módulo de un número complejo $c = a - bi$ cumple $c^2 = a^2 + b^2$, aplicándolo a la expresión (2.86) conduce a

$$\left| \int (\hat{F}_1 \psi)^* (\hat{G}_1 \psi) d\tau \right|^2 = \frac{1}{4} \left| \int \psi^* (\hat{F}_1 \hat{G}_1 - \hat{G}_1 \hat{F}_1) \psi d\tau \right|^2 + \frac{1}{4} \left| \int \psi^* (\hat{F}_1 \hat{G}_1 + \hat{G}_1 \hat{F}_1) \psi d\tau \right|^2 \quad (2.87)$$

Llevando (2.87) a la ecuación (2.83) tenemos

$$(\Delta f)^2 (\Delta g)^2 \geq \frac{1}{4} \left| \int \psi^* [\hat{F}_1, \hat{G}_1] \psi d\tau \right|^2 + \frac{1}{4} \left| \int \psi^* (\hat{F}_1 \hat{G}_1 + \hat{G}_1 \hat{F}_1) \psi d\tau \right|^2 \geq \frac{1}{4} \left| \int \psi^* [\hat{F}_1, \hat{G}_1] \psi d\tau \right|^2 \quad (2.88)$$

Donde hemos sustituido $(\hat{F}_1 \hat{G}_1 - \hat{G}_1 \hat{F}_1)$ por el conmutador $[\hat{F}_1, \hat{G}_1]$ y hemos tenido en cuenta que si $q > 0$ y $h > 0$, entonces $q + h \geq q$ (la posibilidad “=” cuando $h = 0$). Téngase en cuenta que la cantidad $h = \frac{1}{4} \left| \int \psi^* (\hat{F}_1 \hat{G}_1 + \hat{G}_1 \hat{F}_1) \psi d\tau \right|^2$ siempre es ≥ 0 .

Si tenemos en cuenta que $\hat{F}_1 = \hat{F} - \langle \hat{F} \rangle$ y $\hat{G}_1 = \hat{G} - \langle \hat{G} \rangle$, el conmutador $[\hat{F}_1, \hat{G}_1]$ coincide con $[\hat{F}, \hat{G}]$. En efecto,

$$[\hat{F}_1, \hat{G}_1] = \hat{F}_1 \hat{G}_1 - \hat{G}_1 \hat{F}_1 = (\hat{F} - \langle \hat{F} \rangle)(\hat{G} - \langle \hat{G} \rangle) - (\hat{G} - \langle \hat{G} \rangle)(\hat{F} - \langle \hat{F} \rangle) = \hat{F} \hat{G} - \hat{G} \hat{F} = [\hat{F}, \hat{G}]$$

De acuerdo con esto último, la ecuación (2.88) queda en la forma

$$(\Delta f)^2 (\Delta g)^2 \geq \frac{1}{4} \left| \int \psi^* [\hat{F}, \hat{G}] \psi d\tau \right|^2$$

y, por tanto,

$$(\Delta f)(\Delta g) \geq \frac{1}{2} \left| \int \psi^* [\hat{F}, \hat{G}] \psi d\tau \right| \rightarrow$$

$$\boxed{(\Delta f)(\Delta g) \geq \frac{1}{2} \left| \langle [\hat{F}, \hat{G}] \rangle \right|} \quad (2.89)$$

Por tanto, de acuerdo con la ecuación (2.89), si conocemos el conmutador de dos operadores, podemos calcular el producto de las incertidumbres asociadas a las medidas de los correspondientes observables. Si dos observables son compatibles, es decir, si sus operadores conmutan, $[\hat{F}, \hat{G}] = 0$ y, por consiguiente, $\Delta f \Delta g \geq 0$; lo cual indica que no hay limitación en la precisión de la medida de ambos observables (salvo aquellas limitaciones inherentes al aparato de medida).

EJERCICIO 2.4

Particulariza la expresión (2.89) para el caso en que f sea la posición x y g la componente x del momento lineal, p_x . Demuestra que la relación a la que se llega es

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}.$$

13. Operador paridad. Funciones pares e impares

Existen ciertos operadores mecanocuánticos que no tienen analogía en mecánica clásica. Uno de estos es el operador paridad. El operador paridad $\hat{\Pi}$ se define por su efecto sobre una función arbitraria f :

$$\hat{\Pi}f(x, y, z) = f(-x, -y, -z) \quad (2.90)$$

El operador paridad reemplaza cada coordenada cartesiana por su negativa. Por ejemplo, $\hat{\Pi}(x^2 - ze^{ay}) = (-x)^2 - (-z)e^{a(-y)} = x^2 + ze^{-ay}$.

Veamos a continuación cuales son los valores propios c_i y las funciones propias g_i del operador paridad. La ecuación de valores propios será:

$$\hat{\Pi}g_i = c_i g_i \quad (2.91)$$

La clave para poder lograr nuestro objetivo está en calcular el cuadrado de $\hat{\Pi}$:

$$\begin{aligned}\hat{\Pi}^2 f(x, y, z) &= \hat{\Pi} (\hat{\Pi} f(x, y, z)) = \hat{\Pi} f(-x, -y, -z) = f(x, y, z) \Rightarrow \\ \hat{\Pi}^2 &= \hat{1}\end{aligned}\quad (2.92)$$

Si ahora aplicamos $\hat{\Pi}$ a la ecuación (2.91) tendremos

$$\begin{aligned}\hat{\Pi} (\hat{\Pi} g_i) &= \hat{\Pi} (c_i g_i) \rightarrow \hat{\Pi}^2 g_i = c_i \hat{\Pi} g_i \xrightarrow{\text{ecs. (2.91) y (2.92)}} \\ \hat{1} g_i &= c_i^2 g_i \rightarrow c_i^2 = 1 \rightarrow c_i = \pm 1.\end{aligned}$$

Vemos, por tanto, que los valores propios del operador $\hat{\Pi}$ son $+1$ y -1 . (Es interesante notar que la deducción que hemos hecho es aplicable a cualquier operador cuyo cuadrado sea el operador unidad).

Veamos a continuación cuales son las funciones propias g_i . La ecuación de valores propios (2.91) la podemos escribir como

$$\hat{\Pi} g_i(x, y, z) = \pm g_i(x, y, z)$$

pero,

$$\hat{\Pi} g_i(x, y, z) = g_i(-x, -y, -z)$$

Por tanto,

$$g_i(-x, -y, -z) = \pm g_i(x, y, z) \quad (2.93)$$

Así pues, las funciones propias del operador paridad $\hat{\Pi}$ son todas las funciones pares, $f(-x, -y, -z) = f(x, y, z)$, y las impares, $f(-x, -y, -z) = -f(x, y, z)$. Nótese que si la función es par, el valor propio del operador paridad será $+1$, mientras que será -1 si la función es impar.

Veamos ahora en qué condiciones el operador paridad $\hat{\Pi}$ conmuta con el hamiltoniano \hat{H} . Consideremos, para ello, el caso de sistemas monopartícula:

$$[\hat{H}, \hat{\Pi}] = [\hat{T} + \hat{V}, \hat{\Pi}] = [\hat{T}, \hat{\Pi}] + [\hat{V}, \hat{\Pi}] \quad (2.94)$$

Veamos en primer lugar $[\hat{H}, \hat{\Pi}]$:

$$\begin{aligned}[\hat{T}, \hat{\Pi}] &= \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2, \hat{\Pi} \right] = \frac{-\hbar^2}{2m} [\nabla^2, \hat{\Pi}] = \frac{-\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}, \hat{\Pi} \right] \\ &= \frac{-\hbar^2}{2m} \left\{ \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2}, \hat{\Pi} \right] + \left[\frac{\partial^2}{\partial y^2}, \hat{\Pi} \right] + \left[\frac{\partial^2}{\partial z^2}, \hat{\Pi} \right] \right\} = 0\end{aligned}\quad (2.95)$$

ya que cualquier conmutador $[\partial^2 / \partial q^2, \hat{\Pi}]$ (donde $q = x, y, z$) es lógicamente cero (¿sabrías demostrarlo?).

Veamos ahora qué ocurre con el conmutador $[\hat{V}, \hat{\Pi}]$:

$$[\hat{V}, \hat{\Pi}] f(x, y, z) = \hat{V}(x, y, z) (\hat{\Pi} f(x, y, z)) - \hat{\Pi} (\hat{V}(x, y, z) f(x, y, z))$$

$$\begin{aligned}
&= V(x, y, z)f(-x, -y, -z) - V(-x, -y, -z)f(-x, -y, -z) \\
&= (V(-x, -y, -z) - V(x, y, z))f(-x, -y, -z) = 0 \Leftrightarrow V(x, y, z) \text{ es una función par.}
\end{aligned}$$

Podemos concluir, que si la función potencial es par, el operador hamiltoniano conmuta con el operador paridad. Es decir, $[\hat{H}, \hat{\Pi}] = 0 \Leftrightarrow V$ es par

Estos resultados que hemos obtenidos son fácilmente generalizados para el caso de sistemas con n partículas.

Si todos los niveles de energía son no-degenerados (como ocurre generalmente en problemas unidimensionales) y el potencial es una función par, entonces las funciones de onda tienen paridad definida. En el caso de que exista degeneración (y el potencial sea una función par), podemos escoger las funciones de onda con una paridad determinada tomando combinaciones lineales adecuadas de las funciones degeneradas.

14. Postulados de la mecánica cuántica

Durante el desarrollo del presente tema hemos ido introduciendo una serie de postulados a medida que ha sido necesario. Ahora, a modo de recapitulación, vamos a escribirlos todos juntos.

Postulado 1

El estado mecanocuántico de un sistema está completamente especificado por una función de onda $\Psi(r, t)$ que es una función de las coordenadas del sistema y del tiempo. Para los estados estacionarios el tiempo no es una variable, y el sistema que especificado por una función de onda independiente del tiempo $\psi(r)$. Estas funciones de onda tienen un solo valor para cada punto del espacio (y cada valor del tiempo cuando dependa de t), son continuas y cuadrado-integrables. La función de onda para una simple partícula puede ser interpretada como sigue: $\Psi^*(r, t)\Psi(r, t) d\tau$ es la probabilidad de que la partícula esté en el elemento de volumen $d\tau$ (= dx dy dz en coordenadas cartesianas) localizado en la posición \mathbf{r} en el instante t.

Postulado 2

Para cada observable en mecánica clásica existe un operador mecanocuántico lineal. El operador se obtiene de la expresión clásica del observador, escrita en términos de coordenadas cartesianas y momento lineal, reemplazando cada coordenada q por ella misma y cada componente del momento lineal por $-i\hbar \frac{\partial}{\partial q}$.

Postulado 3

Los posibles valores medidos del observable físico A, correspondiente al operador \hat{A} , son los valores propios a_i de la ecuación de valores propios $\hat{A}\psi_i = a\psi_i$.

Postulado 4

El valor medio de un observable correspondiente con el operador \hat{A} viene dado por

$$\langle \hat{A} \rangle = \int \phi^* \hat{A} \phi d\tau$$

donde ϕ es la función de onda normalizada del estado, ϕ^* es su compleja conjugada y la integral se lleva a cabo en todo el espacio en donde la función no sea nula.

Postulado 5

La ecuación de onda dependiente del tiempo es $\hat{H}\Psi(r,t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(r,t)}{\partial t}$, donde \hat{H} es el operador hamiltoniano para el sistema.

Postulado 6

La función de onda de un sistema de electrones debe ser antisimétrica al intercambio de dos cualesquiera de los electrones. Este postulado surge en conexión con el spin y es la forma fundamental de lo que llamamos principio de exclusión de Pauli.

Más adelante entraremos en detalles acerca de lo que supone este sexto postulado.

PROBLEMAS TEMA 2

2.1 Comprueba que $\exp(-ax)$, donde a es una constante, es una función propia de los operadores d/dx y d^2/dx^2 , y encuentra los correspondientes valores propios. ¿Cuál sería el correspondiente valor propio para el operador d^n/dx^n ?

Solución.- $-a$, $(-a)^2$, $(-a)^n$

2.2 Dado el operador $\hat{P} = -\frac{d^2}{dx^2} + x^2$ y la función $f = xe^{-x^2}$, comprueba si f es función propia del operador \hat{P} y, en caso afirmativo, obtener el valor propio correspondiente.

Solución.- f no es función propia de \hat{P} .

2.3 Dado el operador $\hat{P} = \nabla^2$ y $f = \sin(kx) \sin(ly) \sin(mz)$, comprueba si f es función propia del operador \hat{P} y, en caso afirmativo, obtener el valor propio correspondiente.

Solución.- Sí, es función propia. Valor propio = $-(k^2 + l^2 + m^2)$

*2.4 Considera el operador $\hat{P} = \frac{d^2}{dx^2} - kx^2$, donde k es una constante. ¿Qué valor debe tener la constante a en $f = e^{ax^2}$ para que f sea función propia del operador \hat{P} ? ¿Cuál es el correspondiente valor propio?

Solución.- $a = \pm\sqrt{k}/2$, valor propio = $2a = \pm\sqrt{k}$

2.5 Normaliza la función $\phi = u_1 + ku_2$ (k es una constante y u_1 y u_2 son funciones normalizadas) para cada uno de los siguientes casos:

a) u_1 y u_2 son ortogonales. b) $\langle u_1 | u_2 \rangle = \langle u_2 | u_1 \rangle = \Delta \neq 0$.

Solución.- a) $\phi = \frac{1}{\sqrt{1+k^2}}(u_1 + ku_2)$ b) $\frac{1}{\sqrt{1+k(k+2\Delta)}}(u_1 + ku_2)$

2.6 Normaliza la función $u(r, \theta, \phi) = e^{-ar^2}$ en el intervalo $0 \leq r \leq \infty$, $0 \leq \theta \leq \pi$ y $0 \leq \phi \leq 2\pi$. Tener en cuenta que, en coordenadas esféricas, el elemento de volumen es $d\tau = r^2 \sin\theta d\theta d\phi dr$.

Solución.- $u(r, \theta, \phi) = \left(\frac{2a}{\pi}\right)^{3/4} e^{-ar^2}$.

*2.7 Normaliza la función $\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2$ en el caso de que $\langle \phi_1 | \phi_2 \rangle = \langle \phi_2 | \phi_1 \rangle = \Delta \neq 0$ y $c_1 = c_2$. Asume que las funciones ϕ_1 y ϕ_2 están normalizadas. Repite con $c_2 = -c_1$.

Solución.- a) $\psi = \frac{1}{\sqrt{2(1+\Delta)}}(\phi_1 + \phi_2)$, b) $\psi = \frac{1}{\sqrt{2(1-\Delta)}}(\phi_1 - \phi_2)$.

2.8 Considera los vectores $|r_1\rangle = \begin{bmatrix} a \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$, $|r_2\rangle = \begin{bmatrix} 0 \\ b \\ 0 \end{bmatrix}$ y $|r_3\rangle = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ c \end{bmatrix}$, donde a , b y c son

constantes reales. Normaliza los vectores y muestra que son mutuamente ortogonales.

Solución.- a) $|r_1'\rangle = (1/a)|r_1\rangle$, $|r_2'\rangle = (1/b)|r_2\rangle$, $|r_3'\rangle = (1/c)|r_3\rangle$. c) $\langle r_i' | r_j' \rangle = \delta_{i,j}$.

2.9 Considera los vectores $|r_1\rangle = \begin{bmatrix} 1 \\ -3 \\ 2 \end{bmatrix}$ y $|r_2\rangle = \begin{bmatrix} 3 \\ 2 \\ 1 \end{bmatrix}$.

- a) Comprueba que $|r_1\rangle$ y $|r_2\rangle$ no son ortogonales
- b) Comprueba que los vectores $|r_1\rangle + |r_2\rangle$ y $|r_1\rangle - |r_2\rangle$ son ortogonales.
- c) Normaliza los vectores $|r_1\rangle$ y $|r_2\rangle$, y normaliza también los vectores ortogonales del apartado b).

Solución.- a) $\langle r_1 | r_2 \rangle = -1$, b) $|s\rangle = |r_1\rangle + |r_2\rangle = \begin{bmatrix} 4 \\ -1 \\ 3 \end{bmatrix}$ y $|d\rangle = |r_1\rangle - |r_2\rangle = \begin{bmatrix} -2 \\ -5 \\ 1 \end{bmatrix}$, $\langle s | d \rangle = 0$

c) $|r_1'\rangle = (1/\sqrt{14})|r_1\rangle$, $|r_2'\rangle = (1/\sqrt{14})|r_2\rangle$, $|s'\rangle = (1/\sqrt{26})|s\rangle$, $|d'\rangle = (1/\sqrt{30})|d\rangle$.

***2.10** Encuentra el adjunto de:

- a) La función real $A(x,y)$
- b) La función $W = A(x,y) + iB(x,y)$, donde A y B son funciones reales e $i = \sqrt{-1}$.
- c) El operador $\frac{d}{dx}$
- d) El operador del momento lineal $\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}$
- e) El operador $\frac{d^2}{dx^2}$
- f) El operador laplaciano ∇^2
- g) El operador hamiltoniano $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \hat{V}$, donde \hat{V} es real.

***2.11** Demostrar que si el operador \hat{G} es hermítico, \hat{G}^2 (y en general, \hat{G}^n) también lo es (ver relación 2 derivada de la regla de Turnover).

2.12 Demuestra que si el operador \hat{G} es hermítico, $k\hat{G}$ (donde k es una constante real) también es hermítico.

2.13 Dado un operador arbitrario \hat{F} , demuestra que: a) el operador $\hat{F}^+\hat{F}$ es hermítico.
b) $\langle \phi | \hat{F}^+\hat{F} | \phi \rangle \geq 0$.

Ayuda para b).- Según regla Turnover $\langle \phi | \hat{F}^+\hat{F} | \phi \rangle = \langle (\hat{F}^+)^+ \phi | \hat{F} \phi \rangle$

2.14 Sean ϕ_1 y ϕ_2 dos funciones propias degeneradas del operador \hat{A} . Demuestra que las funciones $u_1 = \phi_1$ y $u_2 = \phi_2 + k\phi_1$ son ortogonales si se escoge convenientemente el valor de la constante k . Demuestra que las funciones u_1 y u_2 son también funciones propias degeneradas del operador \hat{A} con el mismo valor propio que ϕ_1 y ϕ_2 .

Solución.- $k = \langle \phi_1 | \phi_2 \rangle / \langle \phi_1 | \phi_1 \rangle$

***2.15** El operador hamiltoniano de un sistema dado es $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V$ (donde V es una cte). Las funciones propias no normalizadas son $\psi_n = \exp(\pm inx)$ ($n = 1, 2, 3, \dots$).

a) ¿Cuál es el valor propio de \hat{H} cuando el sistema está en el estado estacionario $n = 3$?

b) Comprueba que $[\hat{H}, \hat{p}_x] = 0$ (donde $\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}$).

c) ¿Cuál es el valor esperado de la componente x del momento lineal cuando $n = 3$?

Solución.- a) $\frac{9\hbar^2}{2m} + V$, c) $3\hbar$.

***2.16** Para cierto sistema el operador hamiltoniano es $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V$ (V es una constante) y las funciones propias son $\psi(x, t) = A \sin(n\pi x/a) \exp(-iEt/\hbar)$, donde A y a son constantes y el intervalo de integración es de $x = 0$ a $x = a$. Se pide: a) Normaliza la función de onda dada en el intervalo $0 \leq x \leq a$ b) Evalúa y compara $\langle \hat{H} \rangle$, $\langle \hat{H}^2 \rangle$ y $\langle \hat{H} \rangle^2$. c) Evalúa y compara $\langle \hat{x} \rangle$, $\langle \hat{x}^2 \rangle$ y $\langle \hat{x} \rangle^2$.

2.17 Un operador hermítico \hat{A} tiene solo cuatro funciones propias ψ_i ($i = 1, 2, 3, 4$) (que se suponen ortonormales) con valores propios $a_1 = 1$, $a_2 = 2$, $a_3 = 1$ y $a_4 = 3$. La función de onda del sistema es $\phi = 0.5\psi_1 + 0.632\psi_2 + 0.5\psi_3 + 0.316\psi_4$. Calcula $\langle \hat{A} \rangle$ para este sistema.

Solución.- 1.598

2.18 Demuestra que la función $\phi = \cos(ax) \cos(by) \cos(cz)$ es función propia del operador ∇^2 . ¿Quién es el valor propio?

Solución.- $-(a^2 + b^2 + c^2)$

2.19 El operador traslación \hat{T}_h se define en la forma $\hat{T}_h f(x) = f(x+h)$. Determina $(\hat{T}_1^2 - 3\hat{T}_1 + 2)x^2$.

***2.20** El operador $e^{\hat{A}}$ se define en la forma $e^{\hat{A}} = \hat{1} + \hat{A} + \frac{1}{2}\hat{A}^2 + \frac{1}{3!}\hat{A}^3 + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\hat{A}^k}{k!}$.

Demuestra que $e^{\hat{D}}$, donde $\hat{D} = h \frac{d}{dx}$ (siendo h una constante), coincide con el operador traslación \hat{T}_h definido en la forma $\hat{T}_h f(x) = f(x+h)$.

Ayuda.- considera el desarrollo $f(x+h) = f(x) + hf'(x) + \frac{h^2}{2!}f''(x) + \frac{h^3}{3!}f'''(x) + \dots$

2.21 Una partícula se mueve en una dimensión entre $x = a$ y $x = b$, en cuya región una solución de la ecuación de Schrödinger es $\psi = A/x$ (siendo A una constante de normalización). a) Calcular A , b) demostrar que $\langle x \rangle = \frac{ab}{b-a} \ln \frac{b}{a}$.

Solución.- $A = \sqrt{ab/(b-a)}$

2.22 El operador $e^{\hat{A}}$ viene dado por $e^{\hat{A}} = \hat{1} + \hat{A} + \frac{1}{2}\hat{A}^2 + \frac{1}{3!}\hat{A}^3 + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\hat{A}^k}{k!}$. Demuestra

que si ψ es función propia de \hat{A} con autovalor a , también será función propia de $e^{\hat{A}}$.
¿Cuál será su autovalor?

Solución.- e^a

2.23 Supóngase la función $f(x) = 2\cos x + 4$. Esta función puede expandirse en la base completa infinito-dimensional de los polinomios $f(x) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k x^k$. Calcular c_0 , c_1 y c_2 .

Solución.- $c_0 = 6$, $c_1 = 0$ y $c_2 = -1$. *Ayuda.-* con Mathematic: `Series[2*Cos[x]+4,{x,0,6}]`

2.24 Una partícula se mueve en una dimensión sujeta a un potencial que es cero en la región $-a \leq x \leq a$ e ∞ en cualquier otro sitio. En un instante la función de onda es

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{5a}} \cos \frac{\pi x}{2a} + \frac{2}{\sqrt{5a}} \operatorname{sen} \frac{\pi x}{a}$$

a) ¿Cuáles son los posibles resultados de la medida de la energía de este sistema y cuales son sus probabilidades relativas?

b) ¿Cuál es la forma de la función de onda inmediatamente después de cada medida?

NOTA.- Para el problema que nos ocupa, las funciones propias normalizadas del operador hamiltoniano tienen la forma

$$\psi_n = \frac{1}{\sqrt{a}} \cos \frac{n\pi x}{2a} \quad \text{si } n \text{ es impar } (n = 1, 3, 5, \dots)$$

$$\psi_n = \frac{1}{\sqrt{a}} \operatorname{sen} \frac{n\pi x}{2a} \quad \text{si } n \text{ es par } (n = 2, 4, 6, \dots)$$

Obsérvese que estas funciones cumplen las condiciones de contorno; es decir, se anulan en $x = -a$ y en $x = a$.

Solución.- a) $E_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{8ma^2}$, $E_2 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2}$, probabilidad de $E_1 = 1/5$ y de $E_2 = 4/5$.

b) Inmediatamente después de cada medida la función de onda es ψ_1 o ψ_2 .

*2.25 Demostrar, teniendo en cuenta la ecuación de Schrödinger $\hat{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$, la llamada ecuación cuántica del movimiento:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \Psi_1 | \hat{O} | \Psi_2 \rangle = \left\langle \Psi_1 \left| \frac{\partial \hat{O}}{\partial t} \right| \Psi_2 \right\rangle - \frac{i}{\hbar} \langle \Psi_1 | [\hat{O}, \hat{H}] | \Psi_2 \rangle$$

Siendo $[\hat{O}, \hat{H}]$ el conmutador de los operadores \hat{O} y \hat{H} .

2.26 Demostrar que $[\hat{H}, \hat{x}] = \frac{-i\hbar}{m} \hat{p}_x$

2.27 Un sistema está descrito por la función propia $\phi = N \operatorname{sen} \theta e^{-r^2}$ y tiene una energía $E = 0$. ¿Cuál es la expresión del potencial V si $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2}$?

Solución.- $V = \hbar^2(4r^4 - 4r^2 - 1)/(2mr^2)$. *Nota.-* Utiliza el Mathematica

2.28 Demostrar que $\langle \hat{p}_x \rangle = m \frac{d\langle \hat{x} \rangle}{dt}$ procediendo de la siguiente manera:

a) Demostrar primero que $\frac{d\langle \hat{x} \rangle}{dt} = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{x}] \rangle$, b) tener en cuenta que, como se ha demostrado en el ejercicio 2.26, $[\hat{H}, \hat{x}] = \frac{-i\hbar}{m} \hat{p}_x$.

Ayuda.- Para la demostración de a) recordar la ecuación cuántica del movimiento, demostrada en el ejercicio 2.25, y tener en cuenta que $\partial \hat{x} / \partial t = 0$.

2.29 Sean los operadores $\hat{P} = \frac{d}{dx} + x$, $\hat{Q} = x \frac{d}{dx}$ y $\hat{R} = \frac{d}{dx} x$. Hallar los operadores \hat{P}^2 , \hat{Q}^2 y \hat{R}^2

Solución.- $\hat{P}^2 = \frac{d^2}{dx^2} + 2x \frac{d}{dx} + x^2 + 1$, $\hat{Q}^2 = x^2 \frac{d^2}{dx^2} + x \frac{d}{dx}$, $\hat{R}^2 = x^2 \frac{d^2}{dx^2} + 3x \frac{d}{dx} + 1$.

2.30 Demuestra que el operador $-i\hbar x \frac{d}{dx}$ no es hermítico.

2.31 Asume que \hat{A} es un operador hermítico y que ϕ_1 , ϕ_2 y ϕ_3 son tres de sus funciones propias normalizadas con los valores propios $a_1 = 2$, $a_2 = 3$ y $a_3 = 2$, respectivamente. Examina cada una de las siguientes integrales y establece su valor numérico en aquellos casos en los que sea posible hacerlo sin ninguna ambigüedad. Si el valor de la integral queda indeterminado explica por qué.

a) $\langle \phi_1 | \hat{A} | \phi_1 \rangle$; b) $\langle \phi_2 | \hat{A} | \phi_1 \rangle$; c) $\langle \phi_1 | \phi_2 \rangle$; d) $\langle \phi_1 | \phi_3 \rangle$; e) $\langle \phi_2 | \hat{A} | \phi_3 \rangle$;
f) $\langle \phi_3 | \phi_1 \rangle$; g) $\langle \phi_1 | \hat{A} | \phi_3 \rangle$; h) $\langle \phi_1 + \phi_3 | \hat{A} | \phi_1 - \phi_3 \rangle$; i) $\langle \phi_1 - \phi_3 | \hat{A} | \phi_1 - \phi_3 \rangle$.

2.32 Un operador hermítico \hat{A} tiene únicamente tres funciones propias: ψ_1 , ψ_2 y ψ_3 , con los correspondientes valores propios $a_1 = 1$, $a_2 = 2$ y $a_3 = 3$, respectivamente. En un estado determinado ϕ , hay un 50% de probabilidad de que una medida produzca a_1 y la misma probabilidad (el 25%) de que se obtenga a_2 y a_3 . Se pide:

a) Calcular $\langle \hat{A} \rangle$
b) Expresar la función de onda ϕ del estado mencionado en función de ψ_1 , ψ_2 y ψ_3 .

***2.33** Demuestra que: a) $[\hat{q}_k, \hat{p}_l] = i\hbar \delta_{kl}$ b) $[\hat{q}_k, \hat{p}_k^n] = 2^{n-1} i\hbar \hat{p}_k^{n-1}$

Siendo \hat{q}_1 , \hat{q}_2 y \hat{q}_3 los operadores de posición \hat{x} , \hat{y} y \hat{z} respectivamente; y \hat{p}_1 , \hat{p}_2 y \hat{p}_3 los operadores de momento lineal \hat{p}_x , \hat{p}_y y \hat{p}_z , respectivamente.

2.34 Si \hat{A} y \hat{B} son dos operadores hermíticos: a) ¿El operador $\hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}$ es siempre hermítico? b) ¿Son hermíticos los operadores $i(\hat{A}^+ - \hat{A})$ y $(\hat{A}^+ + \hat{A})$?

Solución.- a) Si, b) Si

2.35 Supongamos que la función de onda para un sistema en un estado puede escribirse como

$$\psi = \frac{1}{2}\phi_1 + \frac{1}{4}\phi_2 + \frac{3+i\sqrt{2}}{4}\phi_3$$

Donde ϕ_1 , ϕ_2 y ϕ_3 son funciones propias normalizadas del operador \hat{H} con valores propios E_1 , $3E_1$ y $7E_1$, respectivamente.

- Verifica que la función de onda ψ está normalizada.
- ¿Cuáles son los valores posibles que podríamos obtener midiendo la energía del sistema preparado en idénticas condiciones?
- ¿Cuál es la probabilidad de medir cada uno de esos valores propios?
- ¿Cuál es el valor promedio de la energía que obtendríamos realizando un gran número de medidas?

Solución.- c) $1/4$, $1/16$, $11/16$ d) $\langle E \rangle = 5.25E_1$

2.36 Una onda que se propaga a lo largo del eje x de izquierda a derecha, con longitud de onda λ y frecuencia ν , está descrita por la función $\psi(x,t) = A \exp(i2\pi(x/\lambda - \nu t))$. Comprueba que:

- Esa función de onda es solución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo de una partícula libre y, por tanto, describe un estado estacionario de la misma.
- La relación de de Broglie entre la longitud de onda asociada a una partícula y su momento lineal está contenida en la ecuación de Schrödinger.
- Esa función también es solución de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo y el hecho de que la energía de una partícula con una onda asociada de frecuencia ν sea $E = h\nu$ también está contenida en la ecuación de Schrödinger.

***2.37** Sean $|k_1\rangle = N_1 e^{ik_1 x}$ y $|k_2\rangle = N_2 e^{ik_2 x}$ dos ondas planas, y sea la función de onda $|\psi\rangle = c_1|k_1\rangle + c_2|k_2\rangle$ (donde c_1 y c_2 son constantes reales). Se pide:

- Normaliza $|k_1\rangle$ y $|k_2\rangle$ en el intervalo $[-a/2, +a/2]$.
- Comprueba que $|k_1\rangle$ y $|k_2\rangle$ son funciones propias del operador momento lineal \hat{p}_x . ¿Cuáles son sus valores propios?
- ¿Es $|\psi\rangle$ una función propia del operador \hat{p}_x ?
- Normaliza la función $|\psi\rangle$ en el intervalo $[-a/2, +a/2]$.
- Si la partícula se encuentra en el estado $|\psi\rangle$, ¿qué valores podríamos en una medida individual de \hat{p}_x ?
- ¿Cuál es el valor promedio de p_x en el estado $|\psi\rangle$?

Solución.- a) $N_1 = N_2 = 1/\sqrt{a}$ b) $(p_x)_1 = k_1\hbar$, $(p_x)_2 = k_2\hbar$ c) No

d) $|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{c_1^2 + c_2^2 + 2c_1c_2\langle k_1|k_2\rangle}}(c_1|k_1\rangle + c_2|k_2\rangle)$ e) $k_1\hbar$ y $k_2\hbar$

2.38 a) Demuestra que si V es real y $\psi(x, y, z, t)$ satisface la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, entonces $\psi^*(x, y, z, -t)$ es también solución de dicha ecuación (esto es lo que se conoce como invarianza bajo la inversión del tiempo).

b) Demuestra que, para estados estacionarios, la invarianza bajo la inversión del tiempo implica que $\hat{H}\psi^* = E\psi^*$ si se cumple $\hat{H}\psi = E\psi$ y si V es real.

c) Demuestra, a partir de b), que las funciones propias no degeneradas de \hat{H} (con V real) deben ser reales.

2.39 Normaliza las funciones no ortogonales $\chi_1 = e^{-r}$ y $\chi_2 = r e^{-r}$. A partir de ellas construye otra función ϕ que sea ortogonal a χ_1 .

Nota.- ver el apéndice 2: *Método de ortogonalización de Schmidt*

Solución.- a) $\chi_1 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r}$, $\chi_2 = \frac{1}{\sqrt{3\pi}} r e^{-r}$, b) $\phi = -0.977205 e^{-r} + 0.65147 r e^{-r}$

***2.40** Dado un operador \hat{B} , tal que $[\hat{B}, \hat{H}] = 0$ (donde \hat{H} es el operador hamiltoniano del sistema) y suponiendo que $\hat{H}\phi_1 = a\phi_1$, $\hat{H}\phi_2 = b\phi_2$, $\hat{H}\phi_3 = b\phi_3$ y $\hat{H}\phi_4 = c\phi_4$ (donde a, b y c son distintos entre si), ¿Qué integrales de las siguientes sabemos con seguridad que son cero?

- | | | | |
|--|---|---|--|
| 1) $\langle \phi_1 \phi_4 \rangle$ | 2) $\langle \phi_2 \phi_4 \rangle$ | 3) $\langle \phi_2 \phi_3 \rangle$ | 4) $\langle \phi_3 \phi_4 \rangle$ |
| 5) $\langle \phi_1 \hat{H} \phi_3 \rangle$ | 6) $\langle \phi_2 \hat{H} \phi_3 \rangle$ | 7) $\langle \phi_1 \hat{B} \phi_4 \rangle$ | 8) $\langle \phi_2 \hat{B} \phi_3 \rangle$ |
| 9) $\langle \phi_2 + \phi_3 \hat{B} \phi_2 - \phi_3 \rangle$ | 10) $\langle \phi_2 + \phi_3 \hat{H} \phi_2 - \phi_3 \rangle$ | 11) $\langle \phi_2 + \phi_3 \phi_2 - \phi_3 \rangle$ | |