

Mecánica cuántica

Prof. Jesús Hernández Trujillo Facultad de Química, UNAM

Índice

1. Introducción	2
1.1. Química cuántica	2
1.2. Ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo	2
1.3. Principio de incertidumbre	4
1.4. Interpretación estadística de la función de onda	5
1.5. Límite clásico	8
1.6. Aplicación de la mecánica cuántica en química	8
2. Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo	8
3. Operadores	10
3.1. Definiciones	11
3.2. El problema de valores propios	14
3.3. Algunos operadores de la mecánica cuántica	16
3.4. Valores esperados	18
3.5. Operadores Hermitianos	20
4. Postulados de la mecánica cuántica	24
5. Superposición de estados	28
Apéndices	30
A. Espacios vectoriales	30
B. Producto escalar y ortogonalidad	31
C. Demostraciones de teoremas sobre operadores	32
Referencias	37

1. Introducción

1.1. Química cuántica

La **mecánica cuántica** consiste en el estudio del comportamiento de la materia y la energía a escala microscópica. Adicionalmente, la **química cuántica** trata sobre la aplicación de los principios de la mecánica cuántica al estudio de la estructura atómica, molecular y la espectroscopia. La química cuántica forma parte de la fisicoquímica, la cual aporta los fundamentos físicos de la química. Los siguientes, son ejemplos del tipo de información que proporciona la química cuántica:

- Propiedades moleculares (momentos dipolares, etc).
- Geometrías moleculares.
- Propiedades espectroscópicas (espectros IR, UV, RMN, etc.).
- Estados de transición.
- Energías de reacción.
- Energías de interacciones intermoleculares.
- Barreras energéticas.
- Mecanismos de reacción.

Asimismo, la química cuántica fundamenta los modelos de enlace químico que se utilizan para entender la reactividad química.

1.2. Ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo

Antes de iniciar el estudio de la química cuántica, es necesario introducir los principios básicos de la mecánica cuántica. Se recomienda repasar el contenido de la unidad 1 del curso de Estructura de la materia. La mecánica cuántica es una teoría microscópica que considera la dualidad onda-partícula de la materia con una longitud de onda dada por relación de de Broglie. De acuerdo con sus principios, es imposible determinar experimentalmente la trayectoria de una partícula y ésta, además, manifiesta un comportamiento ondulatorio. Consecuentemente, la dinámica de la partícula no puede ser caracterizada mediante la segunda ley de Newton. De esta manera, se reconoce que una teoría macroscópica como la mecánica Newtoniana (mecánica clásica) es insuficiente para describir el comportamiento microscópico de los sistemas físicos. Adicionalmente, también se observa que la luz se comporta como partícula en diferentes circunstancias (efecto Compton y efecto fotoeléctrico). La observación de un comportamiento a la vez de onda y de partícula es consecuencia de la imposibilidad de asignar a los fenómenos microscópicos modelos basados en nuestra experiencia cotidiana.

La existencia de ondas materiales, indicada por ejemplo por el patrón de difracción de electrones de una hoja de aluminio, sugiere la necesidad de una ecuación de onda para describir su comportamiento. En mecánica cuántica se remplaza al concepto clásico de trayectoria por el de **función de onda**. Para describir el **estado** de un sistema, **se postula** que existe una función de las coordenadas de las partículas y del tiempo, la función de onda. Por ejemplo, para la molécula de agua, es necesario utilizar las coordenadas x , y y z de los diez electrones, de los núcleos del oxígeno y de los dos hidrógenos. Asimismo, se debe incluir el estado de espín del sistema, importante propiedad que será analizada más adelante en el curso.

En el caso de una partícula, la función de onda, $\Psi(x, y, z, t)$, satisface la **ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo**:

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

donde $\hbar = h/2\pi$, $h \approx 6.626 \times 10^{-34}$ J s es la constante de Planck,¹ m es la masa de la partícula, $i = \sqrt{-1}$ y $V(x, y, z, t)$ es una función de la energía potencial que describe la interacción de la partícula con su entorno.

En una dimensión, la correspondiente función de onda es $\Psi(x, t)$ y cumple

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

De la misma manera en que la velocidad de la luz es la referencia que marca la relevancia de los efectos relativistas, $\hbar$ es la constante fundamental en mecánica cuántica. Mediante la función de onda, y los postulados de la mecánica cuántica, es posible conocer toda la información disponible del sistema. La función de onda se obtiene al resolver la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, una vez que se conocen las condiciones específicas del problema. La ecuación (1) es la ecuación de movimiento de la mecánica cuántica, de la misma manera como la segunda ley de Newton lo es en mecánica clásica para una partícula macroscópica. En este caso, las variables independientes son la entropía, S , el volumen, V , y el número de moles, N .

Aunque las partículas (por ejemplo: electrones, átomos, moléculas) se encuentran en el espacio tridimensional, a menos que se señale lo contrario, en el resto del documento se utilizará el caso unidimensional para describir conceptos básicos de la mecánica cuántica.

¹El 20 de mayo de 2019 entró en vigor el actual sistema internacional de unidades, definido en términos de constantes físicas. En particular, la constante de Planck tiene el valor fijo $h = 6.62607015 \times 10^{-34}$ J s y permite definir al kilogramo. Más información puede ser consultada en <https://www.bipm.org/en/measurement-units/si-defining-constants> y <https://www.nist.gov/pml/owm/si-units-mass>.

1.3. Principio de incertidumbre

El principio de incertidumbre de Heisenberg establece, a partir de la interpretación de observaciones experimentales sobre sistemas microscópicos, que no es posible conocer con exactitud la posición, x y el momento lineal, $p = mv$, de una partícula de manera simultánea y en cualquier instante. Esta imposibilidad va más allá de las limitaciones experimentales y se refiere a un aspecto fundamental de la formulación teórica. El producto de las incertidumbres en la posición y el momento lineal –dadas por las correspondientes desviaciones estándar, σ_x y σ_p , respectivamente– es del orden de la constante de Planck:

$$\sigma_x \sigma_p \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (3)$$

Como consecuencia del principio de incertidumbre, no es posible conocer la trayectoria de una partícula. En contraste, en mecánica clásica, una vez que se conoce la ecuación de movimiento más las condiciones iniciales del problema, sí es posible conocer la trayectoria que seguirá una partícula en cualquier instante. Para ilustrar esta situación, considérese un problema de Física I: describir el movimiento de una partícula de masa m en una dimensión, bajo la acción de una fuerza constante, F_0 (por ejemplo, el movimiento de un objeto bajo la acción de la gravedad). De acuerdo con la segunda ley de Newton:

$$F_0 = m a_0 = m \frac{d^2 x(t)}{dt^2}, \quad (4)$$

donde $x(t)$ es la posición de la partícula en función del tiempo y a_0 es la aceleración constante. La velocidad de la partícula es la derivada de x con respecto a t , $v(t) = dx(t)/dt$. Además, las condiciones iniciales del problema consisten en el conocimiento de la posición y la velocidad de la partícula de masa m en un instante dado t_0 :

$$x(t_0) = x_0, \quad v(t_0) = v_0,$$

o bien, la posición x_0 y el momento lineal, $p_0 = mv_0$, en t_0 .

La ecuación (4) puede escribirse en términos de la velocidad,

$$\frac{dv(t)}{dt} = a_0 \quad (5)$$

y, después de integrar con respecto a t , conduce a

$$v(t) = \int a_0 dt = a_0 t + C_1, \quad (6)$$

donde C_1 es una constante de integración que puede evaluarse al utilizar $v(t_0) = v_0$ en (6):

$$v_0 = a_0 t_0 + C_1; \quad C_1 = v_0 - a_0 t_0.$$

Al sustituir C_1 en (6) se obtiene

$$v(t) = a_0 t + v_0 - a_0 t_0 = a_0(t - t_0) + v_0. \quad (7)$$

Para conocer la posición de la partícula en cualquier instante, es necesario integrar (7) respecto a t :

$$x(t) = \int v(t) dt = \int [a_0(t - t_0) + v_0] dt ,$$

es decir,

$$x(t) = \frac{a_0}{2} (t - t_0)^2 + v_0 t + C_2 , \quad (8)$$

donde C_2 es una segunda constante de integración de la ecuación diferencial de segundo orden (4). Para conocer C_2 es necesario utilizar $x(t_0) = x_0$:

$$x_0 = \frac{a_0}{2} (t_0 - t_0)^2 + v_0 t_0 + C_2 ; \quad C_2 = x_0 - v_0 t_0 .$$

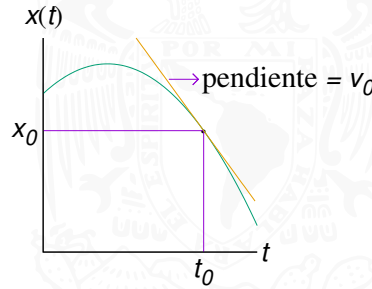
Al sustituir C_2 en (9), se obtiene

$$x(t) = \frac{a_0}{2} (t - t_0)^2 + v_0 t + x_0 - v_0 t_0 .$$

Es decir, la trayectoria de la partícula está dada por

$$x(t) = \frac{a_0}{2} (t - t_0)^2 + v_0 (t - t_0) + x_0 . \quad (9)$$

Se trata de una parábola como la indicada en la Figura.

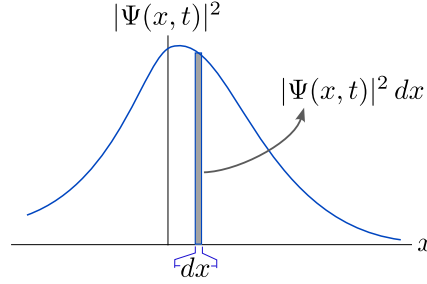


Este ejemplo ilustra cómo en mecánica clásica es posible conocer la trayectoria de una partícula, es decir, su movimiento pasado y futuro, cuando se dispone de suficiente información (la fuerza que actúa sobre ella, su masa y las condiciones iniciales). En cambio, en mecánica cuántica, sólo es posible conocer la probabilidad de que la partícula se encuentre en un lugar en el espacio en cierto instante.

1.4. Interpretación estadística de la función de onda

De acuerdo con la interpretación de Born, si la función de onda tiene el valor $\Psi(x, t)$ en un cierto instante t , la probabilidad de encontrar a la partícula entre x y $x + dx$ es proporcional a $|\Psi(x, t)|^2 dx$, donde $|\Psi(x, t)|^2 = \Psi(x, t)^* \Psi(x, t)$ y $\Psi(x, t)^*$ es el complejo conjugado de $\Psi(x, t)$ pues la función de onda puede ser una cantidad compleja. Por lo tanto, $|\Psi(x, t)|^2$ es una **densidad de probabilidad**.² Se concluye que es $|\Psi(x, t)|^2$ la que tiene interpretación física directa y no $\Psi(x, t)$.

²En tres dimensiones, la probabilidad de que la partícula se encuentre entre (x, y, z) y $(x + dx, y + dy, z + dz)$ en un instante dado es proporcional a $|\Psi(x, y, z, t)|^2 dx dy dz$.



Como se analizó anteriormente, en mecánica clásica, la posición y el momento lineal de la partícula son funciones del tiempo y el estado del sistema se describe especificando $x(t)$ y $p(t)$. En mecánica cuántica, en cambio, se establece cuál es la probabilidad de encontrar a la partícula en el punto x en el instante t y lo mismo para p . Es decir, la mecánica cuántica permite predecir la probabilidad de obtener alguno de varios posibles resultados a partir de la medición de una propiedad del sistema.

En estadística, el valor promedio, $\bar{x} \equiv \langle x \rangle$, de una propiedad x que puede tener los valores $\{x_i, i = 1, \dots, N\}$ con probabilidades $\{P(x_i), i = 1, \dots, N\}$, se obtiene mediante

$$\langle x \rangle = \sum_{i=1}^N x_i P(x_i). \quad (10)$$

En la expresión anterior, $P(x)$ es una función de distribución de probabilidades discreta. En otros casos, la función de distribución puede ser continua:

$$\langle x \rangle = \int x \rho(x) dx.$$

Tal es el caso, por ejemplo, de la distribución normal

$$\rho(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-(x-\langle x \rangle)^2/(2\sigma^2)}$$

donde σ^2 la varianza de la distribución, tal que

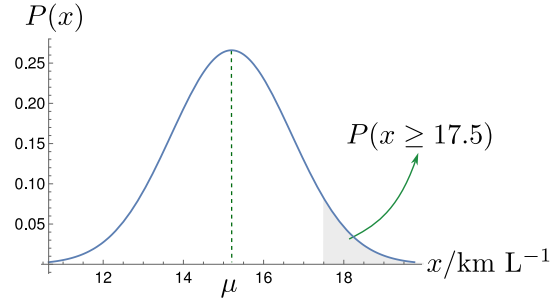
$$\int_{-\infty}^{\infty} \rho(x) dx = 1$$

Ejemplo:

1. El rendimiento en el consumo de gasolina de automóviles compactos de una marca particular sigue una distribución normal con una media de 15.2 km/L y desviación estándar de 1.5 km/L. ¿Qué porcentaje de estos automóviles tendrá un rendimiento igual o mayor a 17.5 km/L?

En este caso, $\mu = 15.2$ y $\sigma = 1.5$. La probabilidad es:

$$P(x \geq 17.5) = \int_{17.5}^{\infty} \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-(x-\langle x \rangle)^2/(2\sigma^2)} dx = 0.0626$$

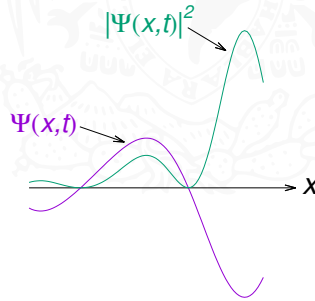


Por lo tanto, 6.26 % de los automóviles tendrá un redimiento igual o mayor a 17.5 km/L.

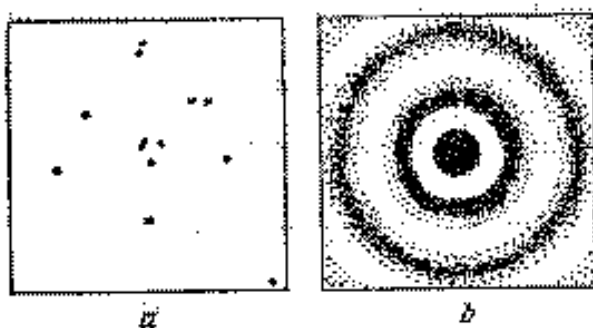
En mecánica cuántica, el valor promedio de la posición de una partícula se obtiene al identificar a la función de distribución de probabilidad continua con $|\Psi(x, t)|^2$:

$$\langle x \rangle = \int_a^b x |\Psi(x, t)|^2 dx. \quad (11)$$

Usualmente $x \in (-\infty, \infty)$. Además, $\Psi(x, t)$ puede ser una cantidad negativa o compleja pero $|\Psi(x, t)|^2$, el cuadrado del módulo de $\Psi(x, t)$, siempre es positivo, como se muestra esquemáticamente en la figura.



Es importante aclarar que la partícula no se distribuye en el espacio como una onda sino que es a $\Psi(x, t)$ a la que se atribuye el comportamiento ondulatorio. La naturaleza estadística de la mecánica cuántica es ilustrada mediante el siguiente ejemplo. En un experimento de difracción de electrones, aunque no es posible predecir el lugar donde cada uno de ellos incidirá sobre la pantalla de manera individual, sí se obtiene una distribución bien definida, es decir, un patrón de difracción. En la siguiente figura se muestra el resultado de hacer incidir (a) unas cuantas y (b) muchos electrones sobre la pantalla. Ese patrón de difracción es susceptible de ser obtenido mediante la mecánica cuántica.



1.5. Límite clásico

Es posible demostrar que la mecánica cuántica se reduce a la mecánica clásica en el caso de objetos macroscópicos. Por ejemplo, en mecánica cuántica, se obtiene el siguiente resultado:

$$\langle F \rangle = m \frac{d^2 \langle x \rangle}{dt^2}. \quad (12)$$

Esta ecuación se conoce como **teorema de Ehrenfest**. En el límite cuando $\lambda \rightarrow 0$, donde λ es la longitud de onda de de Broglie, es posible eliminar los promedios y obtener la segunda ley de Newton, $F = m d^2x/dt^2$.

1.6. Aplicación de la mecánica cuántica en química

La química cuántica consiste en la aplicación de los principios de la mecánica cuántica a la química y forma parte de la fisicoquímica. La definición del enlace químico y el estudio de las transformaciones químicas a nivel molecular tienen sus fundamentos en la química cuántica.

Asimismo, existen problemas de interés químico que involucran el conocimiento de las soluciones de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo. Ejemplos importantes son: (1) interacción entre la radiación electromagnética y la materia (absorción, emisión o dispersión) y sus consecuencias en la espectroscopia; y (2) colisiones entre átomos y moléculas que conducen a reacciones químicas y transferencia de energía. En algunos casos, como en la determinación de una estructura química, es frecuente que la solución de la ecuación independiente del tiempo sea suficiente para obtener información relevante sobre los sistemas (por ejemplo en el estudio de mecanismos de reacción o interacciones intermoleculares).

2. Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

Existe un caso particular de la ecuación de Schrödinger que es importante en el estudio de la estructura de átomos y moléculas. Se trata de aquél donde la función de la energía

potencial es independiente del tiempo. Esto conduce a una forma particular para $\Psi(x, t)$. Al considerar $V(x)$ en lugar de $V(x, t)$ en (2) se obtiene

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x) \Psi(x, t), \quad (13)$$

una ecuación diferencial parcial de segundo orden en dos variables. Dada la forma de esta ecuación, es posible utilizar el procedimiento de separación de variables con el fin de transformarla en dos ecuaciones diferenciales ordinarias, cada una de ellas dependiente de x y t , respectivamente. Primero, es necesario escribir $\Psi(x, t)$ como el producto de una función que dependa sólo de x y otra que dependa de t :

$$\Psi(x, t) = f(t) \psi(x). \quad (14)$$

Al sustituir (14) en (13), y por las propiedades de la derivada, se obtiene

$$-\frac{\hbar}{i} \left[\frac{d f(t)}{dt} \right] \psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} f(t) \left[\frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} \right] + V(x) f(t) \psi(x).$$

Nótese que en esta ecuación se han utilizado derivadas ordinarias y no parciales debido a que cada una de las nuevas funciones depende de una variable solamente. Al dividir por $f(t) \psi(x)$ se obtiene una ecuación que iguala dos funciones de variables diferentes pues en general la derivada de una función es otra función que depende de las mismas variables que la función original. En este caso, la única manera de que la igualdad se cumpla es que cada miembro de la ecuación sea igual a una constante, E :

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{1}{f(t)} \frac{d f(t)}{dt} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi(x)} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + V(x) = E. \quad (15)$$

Se postula que E es la energía de la partícula. A partir de (15), se obtienen dos ecuaciones diferenciales ordinarias. La primera de ellas es

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{d f(t)}{dt} + E f(t) = 0. \quad (16)$$

Se trata de una ecuación diferencial de primer orden con coeficientes constantes con solución de la forma

$$f(t) = e^{rt}, \quad (17)$$

donde r es una constante. Al sustituir (17) en (16) se obtiene

$$-\frac{\hbar}{i} r e^{rt} + E e^{rt} = 0.$$

Dado que e^{rt} es siempre diferente de cero, entonces es posible dividir la ecuación anterior entre esta cantidad y despejar r :

$$-\frac{\hbar}{i} r + E = 0, \quad r = -\frac{Ei}{\hbar}.$$

Al sustituir r en (17) se llega a

$$f(t) = e^{-Eit/\hbar}. \quad (18)$$

La segunda ecuación diferencial ordinaria que se obtiene a partir de (15) es una de segundo orden:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x). \quad (19)$$

Esta es la **ecuación de Schrödinger independiente del tiempo** en una dimensión, cuya solución, $\psi(x)$, depende de la elección de $V(x)$ y de las condiciones a la frontera del problema. Esta ecuación es un postulado de la teoría.

Al sustituir (18) en (14), la solución de (13) es de la forma

$$\Psi(x, t) = e^{-Eit/\hbar}\psi(x). \quad (20)$$

Nótese que en este caso

$$|\Psi(x, t)|^2 = \Psi(x, t)^*\Psi(x, t) = \left[e^{+Eit/\hbar}\psi(x)^*\right] \left[e^{-Eit/\hbar}\psi(x)\right] = \psi(x)^*\psi(x).$$

Es decir

$$|\Psi(x, t)|^2 = |\psi(x)|^2. \quad (21)$$

Esto significa que la función de distribución de probabilidades es independiente del tiempo. Por esta razón, a las soluciones de la forma (20) se les llama **estados estacionarios**. Muchos problemas de interés químico pueden ser descritos en términos de funciones de onda estacionarias.

Una vez que se define $V(x)$, la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, (19), involucra dos cantidades desconocidas: $\psi(x)$ y E , las cuales pueden conocerse una vez que se resuelve esta ecuación diferencial. Para hacerlo, es necesario especificar las condiciones a la frontera del problema, mismas que pueden conducir, de manera natural, a la cuantización de E sin necesidad de asumirla a priori.

También es necesario enfatizar que la ecuación (19) no puede ser demostrada u obtenida a partir de la ecuación de una onda clásica; se trata de un postulado de la teoría cuántica para describir una onda material.

3. Operadores

En esta sección se presentan algunos de los fundamentos matemáticos necesarios para introducir el lenguaje de la mecánica cuántica.³ Los espacios vectoriales juegan un papel relevante en mecánica cuántica y se requiere definirlos de manera más amplia que sólo

³Una breve introducción de los antecedentes necesarios sobre álgebra lineal se encuentra en el documento *Apuntes de álgebra lineal* disponible en la caja del Edificio B de la Facultad de Química, UNAM.

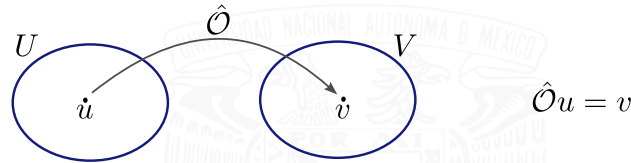
considerar a los vectores como flechas en el espacio, como se hace en cursos introductorios de álgebra lineal y física.⁴

Adicionalmente, la de relaciones entre elementos de un espacio vectorial con los de otro vía la definición de operadores también es importante. En esta sección, se analizan algunas propiedades de los operadores lineales (también conocidos como aplicaciones o transformaciones lineales) relevantes en la discusión de los postulados de la mecánica cuántica. Se utiliza la notación que frecuentemente se usa en los libros de texto de química cuántica.

3.1. Definiciones

Definición 1 (Operador) *Un operador es una regla de asociación entre elementos de dos espacios vectoriales.*

Gráficamente:



Un operador puede considerarse como una generalización del concepto de función. En mecánica cuántica, a cualquier cantidad física (energía, momento lineal, momento dipolar, etc.) se le asigna un operador.

Ejemplos:

2. $y = f(x) = x^2 + 2$. La regla f asocia a $a \in \mathcal{R}$ el elemento $a^2 + 2 \in \mathcal{R}$.
3. $\nabla^2 = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$. Este operador le asocia a una función escalar en tres variables con primeras derivadas definidas, otra función de las mismas variables. Por ejemplo, a $g(x, z, y) = e^{-x} + \sin y + z^3$ le asocia la función $e^{-x} - \sin y + 6z$.
4. $\hat{\mathcal{L}}^2 = -d^2/dx^2 + x^2$. La acción de este operador sobre la función $f(x) = e^{-x^2/2}$ conduce a $\hat{\mathcal{L}}^2 f(x) = e^{-x^2/2}$. Por otro lado, por la definición de $\hat{\mathcal{L}}^2$, la igualdad anterior es una ecuación diferencial de segundo orden

$$-\frac{d^2 y}{dx^2} + x^2 y = e^{-x^2/2}$$

con solución particular $y = f(x)$. Este ejemplo ilustra cómo una ecuación diferencial puede expresarse como una ecuación de operadores. En particular, la ecuación de Schrödinger puede ser expresada como una ecuación de este tipo.

⁴Ver el apéndice A.

Es posible definir la **suma** y la **diferencia** de los operadores $\hat{\mathcal{A}}$ y $\hat{\mathcal{B}}$:

$$(\hat{\mathcal{A}} + \hat{\mathcal{B}})f = \hat{\mathcal{A}}f + \hat{\mathcal{B}}f \quad (22)$$

$$(\hat{\mathcal{A}} - \hat{\mathcal{B}})f = \hat{\mathcal{A}}f - \hat{\mathcal{B}}f \quad (23)$$

La aplicación sucesiva de operadores se llama **producto** (composición) de operadores:

$$(\hat{\mathcal{A}}\hat{\mathcal{B}})f \equiv \hat{\mathcal{A}}(\hat{\mathcal{B}}f) \quad (24)$$

Nótese que los operadores actúan sobre f de derecha a izquierda. Cuando se hace el producto de un operador consigo mismo, se utiliza la notación $\hat{\mathcal{A}}^2 \equiv \hat{\mathcal{A}}\hat{\mathcal{A}}$.

Definición 2 (Operador lineal) $\hat{\mathcal{A}}$ es lineal si y sólo si, $\forall k_1, k_2 \in \mathbb{C}$, se cumple

$$\hat{\mathcal{A}}(k_1 f_1 + k_2 f_2) = k_1 \hat{\mathcal{A}}f_1 + k_2 \hat{\mathcal{A}}f_2. \quad (25)$$

Los operadores de la mecánica cuántica son lineales.

Ejemplos:

5. El operador derivada es un operador lineal pues, por las propiedades de la derivada, se cumple que

$$\frac{d}{dx} [k_1 f(x) + k_2 g(x)] = k_1 \frac{df}{dx} + k_2 \frac{dg}{dx}.$$

6. El operador segunda derivada es resultado del producto de dos operadores:

$$\frac{d^2}{dx^2} \equiv \frac{d}{dx} \left(\frac{d}{dx} \right)$$

7. El operador diferencial de orden n se define en términos de la suma y producto de operadores:

$$\hat{\mathcal{L}}_n = a_n(x) \frac{d^n}{dx^n} + a_{n-1}(x) \frac{d^{n-1}}{dx^{n-1}} + \dots + a_1(x) \frac{d}{dx} + a_0(x)$$

Además, es posible probar que se trata de un operador lineal. Cualquier ecuación diferencial lineal de orden n puede escribirse en términos de operadores.

Ejercicios:

1. Demuestra que si $\hat{\mathcal{A}}$ y $\hat{\mathcal{B}}$ son operadores lineales, $\hat{\mathcal{A}}\hat{\mathcal{B}}$ también lo es.

2. Sean $\hat{\mathcal{A}} = d/dx$ y $\hat{\mathcal{B}} = 2x d/dx$.

a) Determina si $\hat{\mathcal{A}}$ y $\hat{\mathcal{B}}$ son lineales.

b) Calcula $\hat{\mathcal{A}}\hat{\mathcal{B}}(x^3 - x)$.

c) Encuentra la expresión para $(\hat{\mathcal{A}} + \hat{\mathcal{B}})(\hat{\mathcal{A}} - \hat{\mathcal{B}})$

En general, $\hat{\mathcal{A}}\hat{\mathcal{B}} \neq \hat{\mathcal{B}}\hat{\mathcal{A}}$, es decir, $\hat{\mathcal{A}}$ y $\hat{\mathcal{B}}$ no necesariamente conmutan.

Definición 3 (Conmutador de $\hat{\mathcal{A}}$ y $\hat{\mathcal{B}}$) Se define como

$$[\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{B}}] = \hat{\mathcal{A}}\hat{\mathcal{B}} - \hat{\mathcal{B}}\hat{\mathcal{A}}. \quad (26)$$

Cuando $[\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{B}}] = \hat{0}$ significa que los operadores $\hat{\mathcal{A}}$ y $\hat{\mathcal{B}}$ conmutan; en caso contrario, estos no conmutan.

Ejercicios:

3. Determina si $\hat{\mathcal{A}} = d/dx$ y $\hat{\mathcal{B}} = 2xd/dx$ conmutan.

4. ¿Bajo qué condiciones se cumple la igualdad

$$(\hat{\mathcal{A}} + \hat{\mathcal{B}})^2 = \hat{\mathcal{A}}^2 + 2\hat{\mathcal{A}}\hat{\mathcal{B}} + \hat{\mathcal{B}}^2?$$

Algunas propiedades de los conmutadores:

$$[\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{B}} + \hat{\mathcal{C}}] = [\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{B}}] + [\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{C}}] \quad (27)$$

$$[k\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{B}}] = [\hat{\mathcal{A}}, k\hat{\mathcal{B}}] = k[\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{B}}] \quad (28)$$

$$[\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{B}}\hat{\mathcal{C}}] = [\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{B}}]\hat{\mathcal{C}} + \hat{\mathcal{B}}[\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{C}}] \quad (29)$$

Ejercicio:

5. Demuestra la propiedad (29).

La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, (19), puede expresarse como una ecuación que involucra operadores. Para ello, es conveniente reescribirla como

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \psi(x) = E\psi(x).$$

El operador entre corchetes,

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x), \quad (30)$$

es el operador Hamiltoniano para una partícula en una dimensión. En términos de este operador, (19) se escribe

$$\hat{\mathcal{H}}\psi(x) = E\psi(x). \quad (31)$$

Cuando la partícula se mueve en el espacio tridimensional, la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo correspondiente se expresa como en (31) pero en este caso

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x, y, z) \quad (32)$$

3.2. El problema de valores propios

La ecuación (31) es de la forma

$$\hat{\mathcal{A}}\phi(x) = a\phi(x), \quad (33)$$

y expresa la situación donde, como resultado de la aplicación del operador $\hat{\mathcal{A}}$ a la función $\phi(x)$, se obtiene un múltiplo de la función. En mecánica cuántica, frecuentemente se desea resolver el siguiente problema:

Definición 4 (Problema de valores propios) *Dado el operador $\hat{\mathcal{A}}$, encontrar $\phi(x)$ y la constante a que satisfagan la **ecuación de valores propios**, (33). La función $\phi(x)$ se llama la **función propia** de $\hat{\mathcal{A}}$ y la constante a el **valor propio** de $\phi(x)$.*

En algunos textos se utiliza también la siguiente terminología para referirse a las cantidades involucradas en el problema de valores propios: a una función propia se le llama función característica o eigenfunción, y a un valor propio se le llama valor característico o eigenvalor.

Ejemplo:

8. Determina si $f(r) = e^{-r}$ es función propia del operador

$$\hat{\mathcal{O}} = -\frac{1}{2r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) - \frac{1}{r}.$$

Si es así, encuentra el valor propio correspondiente.

Al aplicar $\hat{O}$ sobre $f(r)$:

$$\begin{aligned}\hat{O}e^{-r} &= -\frac{1}{2r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{de^{-r}}{dr}\right) - \frac{e^{-r}}{r} = -\frac{1}{2r^2}\frac{d}{dr}(-r^2e^{-r}) - \frac{e^{-r}}{r} \\ &= -\frac{re^{-r}(-2+r)}{2r^2} - \frac{e^{-r}}{r} = -\frac{1}{2}e^{-r}\end{aligned}$$

Por lo tanto, $\hat{O}f(r) = -\frac{1}{2}f(r)$. Se concluye que $f(r)$ es función propia de $\hat{O}$ con valor propio $-\frac{1}{2}$. Este operador y la función $f(r)$ se relacionan con el átomo de hidrógeno.

Ejercicios:

Determina cuál de las siguientes es función propia del operador indicado y encuentra el valor propio correspondiente.

6. $\phi(x) = A \cos \alpha x + B \sin \alpha x$, donde A, B, α son constantes y $\hat{\mathcal{A}} = d^2/dx^2$

7. $g(x) = \sin \kappa x \sin \lambda x \sin \mu x$, donde κ, λ, μ son constantes y $\hat{\mathcal{B}} = \nabla^2$.

8. $h(x) = e^{-\beta x^2/2}$, donde $\beta > 0$, y

$$\hat{\mathcal{C}} = -\frac{1}{2}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{\beta^2}{2}x^2.$$

A un operador le corresponde un conjunto de funciones propias $\{\phi_i\}$ con valores propios $\{a_i\}$. Por simetría, existe la posibilidad de que a algunas de estas funciones propias les corresponda el mismo valor propio, en cuyo caso se dice que se trata de funciones propias **degeneradas**.

Teorema 1 *Una combinación lineal de funciones propias degeneradas con valor propio a también es función propia de $\hat{\mathcal{A}}$ y tiene el mismo valor propio, a .⁵*

Ejemplo:

9. Las funciones

$$\psi_1(\theta, \phi) = e^{i\phi} \sin \theta$$

$$\psi_2(\theta, \phi) = e^{-i\phi} \sin \theta$$

⁵Las demostraciones de los teoremas de esta sección se presentan en el Apéndice C.

son funciones propias del operador

$$\hat{O} = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right] + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

En el caso de $\psi_1(\theta, \phi)$:

$$\begin{aligned} \hat{O}\psi_1 &= \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} (e^{i\phi} \sin \theta) \right] + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} (e^{i\phi} \sin \theta) \\ &= \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left[\sin \theta \frac{d \sin \theta}{d\theta} \right] \right\} e^{i\phi} + \left\{ \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{d^2 e^{i\phi}}{d\phi^2} \right\} \sin \theta \\ &= \frac{e^{i\phi}}{\sin \theta} [-\sin^2 \theta + \cos^2 \theta] + \frac{-e^{i\phi}}{\sin^2 \theta} \sin \theta = -2e^{i\phi} \sin \theta = -2\psi_1 \end{aligned} \quad (34)$$

De igual manera, se obtiene:

$$\hat{O}\psi_2 = -2\psi_2 \quad (35)$$

por lo que estas funciones son degeneradas con valor propio -2 .

Adicionalmente, cualquier combinación lineal de estas funciones es función propia de $\hat{O}$ y tiene el mismo valor propio. Por ejemplo, sea $\psi_3 = \psi_1 - 3\psi_2$. Dado que $\hat{O}$ es lineal, debido a (25), (34) y (35):

$$\begin{aligned} \hat{O}\psi_3 &= \hat{O}[\psi_1 - 3\psi_2] = \hat{O}\psi_1 - 3\hat{O}\psi_2 \\ &= -2\psi_1 - 3(-2\psi_2) = -2(\psi_1 - 3\psi_2) = -2\psi_3 \end{aligned}$$

Es decir, ψ_3 es función propia de $\hat{O}$ y tiene valor propio -2 , al igual que las funciones ψ_1 y ψ_2 . Alternativamente, se puede evaluar $\hat{O}\psi_3$ directamente y obtener el mismo resultado.

Posteriormente, el Teorema 1 será de utilidad para obtener orbitales reales del átomo de hidrógeno a partir de funciones complejas.

3.3. Algunos operadores de la mecánica cuántica

En mecánica cuántica, a una propiedad física A se le asocia un operador $\hat{A}$. Por ejemplo, en el caso del problema de valores propios expresado en (31), $\hat{H}$ es el operador asociado a la energía. En esa ecuación, $\psi(x)$ es una función propia de $\hat{H}$ con valor propio E . Algunas mediciones experimentales producen **valores propios discretos** para ciertas propiedades. Desde el punto de vista del problema de valores propios, la situación de que se obtengan valores propios discretos está determinada por las condiciones a la frontera del problema. Es importante señalar que son las condiciones a la frontera y no la ecuación de Schrödinger las que determinan si los valores propios serán continuos o discretos; en mecánica cuántica,

la posibilidad de obtener la cuantización de alguna propiedad de un sistema microscópico no se asume a priori sino que surge de manera natural en la teoría.

El operador Hamiltoniano (30) es de la forma

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{T}}_x + \hat{\mathcal{V}} \quad (36)$$

donde $\hat{\mathcal{T}}_x$ y $\hat{\mathcal{V}}$ son los operadores de energía cinética y potencial, respectivamente. El subíndice en el primero de ellos enfatiza que se trata de un problema unidimensional y, de acuerdo con la ecuación de Schrödinger, (19), se define como

$$\hat{\mathcal{T}}_x = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}. \quad (37)$$

La forma del operador de energía potencial depende de las interacciones presentes en el problema físico en cuestión.

Clásicamente, la energía cinética de la partícula puede escribirse en términos del momento lineal:

$$E_c = \frac{mv^2}{2} = \frac{m^2 v^2}{2m} = \frac{(mv)^2}{2m} = \frac{p^2}{2m}$$

Por lo tanto,

$$p^2 = 2m E_c.$$

En mecánica cuántica, se define el operador del cuadrado del momento lineal como $\hat{p}_x^2 = 2m \hat{\mathcal{T}}_x$, donde el subíndice x se refiere al problema unidimensional. Al usar la definición (37), se obtiene

$$\hat{p}_x^2 = 2m \hat{\mathcal{T}}_x = 2m \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \right).$$

Es decir,

$$\hat{p}_x^2 = -\hbar^2 \frac{d^2}{dx^2}. \quad (38)$$

Además, $\hat{p}_x^2 \equiv \hat{p}_x \hat{p}_x$ y, por consistencia con (38), es posible definir

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{d}{dx}, \quad (39)$$

aunque son posibles otras definiciones de este operador que también observan esta consistencia (véase Levine y Robinett).

Ejercicio:

9. Verifica que $f(x) = e^{ikx}$ es función propia de $\hat{p}_x$ con valor propio $\hbar k$.

3.4. Valores esperados

A continuación se discute la manera de obtener el valor esperado o valor promedio de una propiedad A a la que corresponde el operador lineal $\hat{A}$.

De acuerdo con la interpretación estadística de la función de onda, $|\Psi(x, t)|^2$ representa una función de distribución de probabilidades, tal como se ilustró en el cálculo del promedio de la posición, (11). Desde el punto de vista de los operadores, en una dimensión a la coordenada x se le asocia el operador posición, $\hat{x}$. Por su definición, la acción de este operador sobre una función implica multiplicarla por el valor de x . Se dice que $\hat{x}$ es un operador multiplicativo. Como tal, permite reescribir (11) de la siguiente manera:

$$\langle x \rangle = \int_a^b x |\Psi(x, t)|^2 dx = \int_a^b x \Psi^*(x) \Psi(x, t) dx.$$

Al intercambiar el orden de los factores en el argumento de la integral anterior, se obtiene

$$\langle x \rangle = \int_a^b \Psi^*(x, t) \hat{x} \Psi(x, t) dx. \quad (40)$$

En esta expresión, el operador $\hat{x}$ actúa sobre $\Psi(x, t)$ y se obtiene $x\Psi(x, t)$.

En el caso de otros operadores que no son multiplicativos tales como el de energía cinética, (37) y de momento lineal, (39), no es posible utilizar una expresión similar a (11) para calcular el promedio correspondiente. Por ejemplo, no es lo mismo $f(x)\hat{p}_x$ que $\hat{p}_x f(x)$ pues en el primer caso se trata de un operador mientras que el segundo expresa la acción del operador $\hat{p}_x$ sobre la función $f(x)$. En mecánica cuántica se postula que el valor esperado de cualquier operador que represente una propiedad física se obtiene de la siguiente manera:

$$\langle A \rangle = \int \Psi^* \hat{A} \Psi d\tau. \quad (41)$$

Por ejemplo, en el caso de una dimensión, el valor esperado es:

$$\langle A \rangle = \int_a^b \Psi^*(x, t) \hat{A} \Psi(x, t) dx.$$

Además, debido a que $|\Psi(x, t)|^2$ es una función de distribución de probabilidad, se debe cumplir que

$$\int_a^b |\Psi(x, t)|^2 dx = 1, \quad (42)$$

es decir, existe la certeza estadística de que la partícula se encuentre en algún lugar en el intervalo de definición del problema. Cuando $\Psi(x, t)$ satisface esta condición, se dice que se trata de una función de onda **normalizada**. Puede ser que alguna función de onda $\phi(x, t)$ no esté normalizada,

$$\int_a^b |\phi(x, t)|^2 dx = \alpha, \quad \text{tal que } \alpha \neq 0, \quad (43)$$

y que sea solución de la ecuación de Schrödinger. Sin embargo, $|\phi(x, t)|^2$ no representa una función de distribución de probabilidades y el valor esperado de una propiedad A se obtiene mediante

$$\langle A \rangle = \frac{\int_a^b \phi^*(x, t) \hat{A} \phi(x, t) dx}{\int_a^b |\phi(x, t)|^2 dx}. \quad (44)$$

Se puede observar que (44) se reduce a (41) cuando $\phi(x, t)$ satisface (42). En el caso unidimensional, el dominio de integración usualmente incluye a todos los números reales y, desde el punto de vista matemático, la integral que aparece en (43) es una integral impropia.⁶ Cuando esta integral existe, es decir, cuando $\exists \alpha \in \mathbb{R}$, se dice que la función es **cuadrático integrable**.

Teorema 2 Sea $\phi(x, t)$ solución del problema de valores propios

$$\hat{A}\phi(x, t) = a\phi(x, t),$$

donde $\hat{A}$ es un operador lineal. Sea, además, $k \neq 0$. Entonces, la función

$$\phi'(x, t) = k\phi(x, t)$$

también es solución del problema de valores propios y tiene el valor propio a .

Toda función de onda $\phi(x, t)$ cuadrático integrable puede ser normalizada. Basta con multiplicarla por un escalar N y exigir la satisfacción de (42). Sea

$$\Psi(x, t) = N\phi(x, t). \quad (45)$$

Debido al Teorema 2, si $\phi(x, t)$ es solución de la ecuación de Schrödinger, $\Psi(x, t)$ también lo será.

La constante N es tal que

$$\int_a^b |\Psi(x, t)|^2 dx = \int_a^b |N^2 \phi(x, t)|^2 dx = N^2 \int_a^b |\phi(x, t)|^2 dx = N^2 \alpha = 1.$$

Por lo tanto,

$$N = \sqrt{\frac{1}{\int_a^b |\phi(x, t)|^2 dx}} = \sqrt{\frac{1}{\alpha}}. \quad (46)$$

Ejercicios:

Normaliza las siguientes funciones de onda.

⁶Por ejemplo, la integral impropia de $f(x)$ en el intervalo $x \in (-\infty, \infty)$ es

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx = \lim_{t \rightarrow \infty} \int_{-t}^t f(x) dx.$$

Se trata de un límite que puede o no existir. En este documento, cuando no cause confusión se simplificará la evaluación del límite.

10. $\Psi(x, t) = Ne^{-it/2} \sin x$, donde $x \in [0, \pi]$.
11. $\psi(r, \theta, \phi) = Ne^{-ar^2}$, donde $a > 0$ y $r \in [0, \infty)$, $\theta \in [0, \pi]$ y $\phi \in [0, 2\pi]$ son las coordenadas esféricas. Recuerda que en este sistema de coordenadas el elemento diferencial de volumen es $d\tau = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$.
-

3.5. Operadores Hermitianos

Sea $\hat{A}$ un operador lineal que representa a la propiedad física A . De acuerdo con (41), el valor promedio de esta propiedad es

$$\langle A \rangle = \int \Psi^* \hat{A} \Psi d\tau \equiv \int \Psi^* [\hat{A} \Psi] d\tau$$

Dado que $\langle A \rangle$ debe ser un número real, se debe cumplir que

$$\langle A \rangle = \langle A \rangle^*.$$

Es decir,

$$\int \Psi^* \hat{A} \Psi d\tau = \left[\int \Psi^* \hat{A} \Psi d\tau \right]^*.$$

En este punto es conveniente recordar que la integral definida es el límite de una suma de Riemann y que, en este caso, el elemento $d\tau$ es un número real. Además, $\forall z_1, z_2 \in \mathbb{C}$ se cumple que $(z_1 + z_2)^* = z_1^* + z_2^*$ y que $(z_1^*)^* = z_1$. Por estas razones, la igualdad anterior puede expresarse como sigue:

$$\int \Psi^* \hat{A} \Psi d\tau = \int \Psi (\hat{A} \Psi)^* d\tau. \quad (47)$$

Un operador que satisface (47) se llama **operador Hermitiano**.

Ejemplo:

10. El operador de momento lineal, $\hat{p}_x$, es Hermitiano.

Sea $\psi(x)$ una función definida sobre $x \in (-\infty, \infty)$ con primeras derivadas continuas tal que $\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx$ existe, es decir, $\psi(x)$ es cuadrático integrable. Además, $\psi(x)$ satisface las condiciones a la frontera:

$$\psi(-\infty) = \psi(\infty) = 0. \quad (48)$$

En este caso, el valor promedio de $\hat{p}_x$ es

$$\langle \hat{p}_x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) \left[-i\hbar \frac{d\psi(x)}{dx} \right] dx.$$

La integral anterior puede evaluarse mediante el método de integración por partes.

Para esto, es conveniente realizar los siguientes cambios de variable:

$$\begin{aligned} u &= \psi^*(x) \quad , \quad du = \frac{d\psi^*(x)}{dx} dx \\ dv &= \frac{d\psi(x)}{dx} dx \quad , \quad v = \psi(x) \end{aligned}$$

Por lo tanto,

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) \left[-i\hbar \frac{d\psi(x)}{dx} \right] dx = -i\hbar \left\{ \psi^*(x) \psi(x) \Big|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x) \left[\frac{d\psi^*(x)}{dx} \right] dx \right\}.$$

Por las condiciones a la frontera, (48), la integral anterior se reduce a

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) \left[-i\hbar \frac{d\psi(x)}{dx} \right] dx = i\hbar \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x) \left[\frac{d\psi^*(x)}{dx} \right] dx \right\} = \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x) \left[i\hbar \frac{d\psi^*(x)}{dx} \right] dx \right\}.$$

Y como $(i\hbar)^* = -i\hbar$:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) \left[-i\hbar \frac{d\psi(x)}{dx} \right] dx = \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x) \left[-i\hbar \frac{d\psi(x)}{dx} \right]^* dx, .$$

Es decir,

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \hat{p}_x \psi(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x) [\hat{p}_x \psi(x)]^* dx. \quad (49)$$

De acuerdo con (47), este resultado indica que el operador $\hat{p}_x$ es Hermitiano.

La definición de operador Hermitiano dada en (47) es un caso particular de la expresión más general que define a este tipo de operadores y que se enuncia a continuación.

Definición 5 (Operador Hermitiano) Sea $\hat{A}$ un operador lineal. $\hat{A}$ es Hermitiano si satisface:

$$\int f^* \hat{A} g d\tau = \int g (\hat{A} f)^* d\tau \quad (50)$$

La definición 5 es utilizada frecuentemente en las aplicaciones. Un operador Hermitiano también es llamado **operador autoadjunto**. En mecánica cuántica, un operador que representa a la propiedad física A además de ser lineal debe ser Hermitiano. Los operadores Hermitianos satisfacen los siguientes teoremas.

Sean $\{\phi_i\}$ y $\{a_i\}$ funciones y valores propios del operador $\hat{A}$, es decir, que satisfagan la ecuación (33), la cual se incluye aquí nuevamente,

$$\hat{A} \phi_i = a_i \phi_i.$$

Teorema 3 Los valores propios de un operador Hermitiano son números reales.

Teorema 4 Las funciones propias de un operador Hermitiano son o pueden escogerse ortogonales.

Por el Teorema 4, el conjunto de funciones propias $\{\phi_i\} \equiv \{\phi_1, \phi_2, \dots\}$ de $\hat{A}$ es ortogonal;⁷ es decir, las funciones que lo forman son ortogonales entre sí. Además, estas funciones pueden escogerse normalizadas. Estas dos condiciones se pueden expresar como

$$\int \phi_i^* \phi_j d\tau = \int \phi_i^* \phi_j d\tau = \delta_{ij} \quad (51)$$

donde

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & : i = j \\ 0 & : i \neq j \end{cases} \quad (52)$$

es la delta de Kronecker.

Teorema 5 Si dos operadores lineales Hermitianos conmutan, entonces es posible seleccionar un conjunto completo de funciones propias común.

Teorema 6 Si dos operadores lineales Hermitianos comparten un conjunto completo de funciones propias, entonces conmutan.

⁷Ver el Apéndice B.

Conjunto completo. Las funciones propias de un operador Hermitiano forman un conjunto completo.

Esto significa que cualquier función f bien portada puede expresarse como combinación lineal de las funciones propias de $\hat{\mathcal{A}}$,

$$f = \sum_{i=0}^{\infty} k_i \phi_i. \quad (53)$$

Para encontrar al conjunto de coeficientes de esta expansión, $\{k_i\}$, se multiplican ambos lados de la igualdad por alguna de las funciones propias, por ejemplo ϕ_j , y se lleva a cabo la integración:

$$\int \phi_j^* f d\tau = \sum_{i=0}^{\infty} k_i \int \phi_j^* \phi_i d\tau. \quad (54)$$

Además, si las funciones propias de $\hat{\mathcal{A}}$ son ortogonales, al sustituir (51) en (54):

$$\int \phi_j^* f d\tau = \sum_{i=0}^{\infty} k_i \delta_{ij}.$$

De la suma en el miembro derecho de la ecuación, sólo el término donde $i = j$ es diferente de cero:

$$k_j = \int \phi_j^*(x) f(x) dx. \quad (55)$$

Desde el punto de vista de la definición del producto escalar entre dos funciones complejas, k_j en (55) puede interpretarse como la proyección de f sobre ϕ_j . Tal es el caso, por ejemplo, de la expansión de una función periódica en series de Fourier.

Ejemplo:

11. Expresa a la función $g(x) = -x + 6x^2$ como combinación lineal de

$$f_0(x) = \sqrt{\frac{1}{2}} \quad f_1(x) = \sqrt{\frac{3}{2}}x \quad f_2(x) = \sqrt{\frac{5}{8}}(-1 + 3x^2)$$

en el intervalo $I = [-1, 1]$.

Primero, al evaluar las integrales necesarias, se verifica que las funciones $f_0(x)$, $f_1(x)$ y $f_2(x)$ son ortonormales pues están normalizadas:

$$\int_{-1}^1 [f_0(x)]^2 dx = \int_{-1}^1 [f_1(x)]^2 dx = \int_{-1}^1 [f_2(x)]^2 dx = 1$$

y son ortogonales:

$$\int_{-1}^1 f_0(x) f_1(x) dx = \int_{-1}^1 f_0(x) f_2(x) dx = \int_{-1}^1 f_1(x) f_2(x) dx = 0$$

por lo que satisfacen (51).

Mediante la ec. (55), hay que encontrar las constantes k_0 , k_1 y k_2 tales que se cumpla

$$g(x) = k_0 f_0(x) + k_1 f_1(x) + k_2 f_2(x).$$

Se obtiene:

$$k_0 = \int_{-1}^1 f_0(x)g(x)dx = \sqrt{8}, \quad k_1 = \int_{-1}^1 f_1(x)g(x)dx = -\sqrt{2/3}, \quad k_2 = \int_{-1}^1 f_2(x)g(x)dx = \sqrt{32/5}$$

Por lo tanto:

$$g(x) = \sqrt{8} f_0(x) - \sqrt{2/3} f_1(x) + \sqrt{32/5} f_2(x).$$

4. Postulados de la mecánica cuántica

Al principio de este documento se mencionó la necesidad de una nueva teoría para explicar un gran número de observaciones realizadas sobre procesos microscópicos que la mecánica clásica no es capaz de describir satisfactoriamente. Por otro lado, los libros de texto usualmente introducen a la mecánica cuántica mediante un conjunto de postulados que conforman el aparato teórico, en lugar de presentar un conjunto de leyes que resuman un gran número de observaciones experimentales como se hace comúnmente en la discusión de otras áreas de la ciencia. Tal es el caso, por ejemplo, de las leyes de la termodinámica, las leyes de Newton en mecánica clásica o las ecuaciones de Maxwell del electromagnetismo. Una estructura alternativa en la construcción de una teoría consiste en la adopción de una serie de postulados. Esto se ilustra, por ejemplo, mediante los postulados de Karateodory de la termodinámica, los cuales son equivalentes a las leyes de la termodinámica usuales. La formulación de la mecánica cuántica se plantea a continuación en base a un conjunto de postulados que, por definición, no son sujetos de demostración y cuya justificación depende tanto de su capacidad para explicar las observaciones experimentales como por las predicciones satisfactorias a las que estos conducen. Una dificultad que frecuentemente ocurre en el estudio de la mecánica cuántica es la falta de una contraparte macroscópica con la que estemos familiarizados por nuestra experiencia cotidiana y que nos permita racionalizar los postulados. Sin embargo, estos constituyen las “*reglas del juego*” sobre las que se basa la teoría y estos comentarios pretenden ayudar a tomarle sentido a los enunciados que se presentan a continuación.

Postulado 1. Función de onda. Existe una función Ψ de las coordenadas y del tiempo que contiene toda la información que puede ser determinada sobre un sistema. Esta función es univaluada, continua, cuadrático-integrable y con primeras derivadas continuas.

Postulado 2. Operadores. A cada observable físico (propiedad medible) A le corresponde un operador lineal Hermitiano, $\hat{A}$. Para encontrar el operador, se escribe la expresión del observable en términos de coordenadas cartesianas y de las componentes del momento lineal. Se sustituye la coordenada x por el operador $\hat{x}$ y la componente p_x del momento lineal por el operador $\hat{p}_x = -i\hbar\partial/\partial x$. En la siguiente tabla (tomada de la Ref. [1]) se presentan algunos ejemplos:

observable	símbolo	operador	símbolo
posición	x	multiplicar por x	$\hat{x}$
	$\mathbf{r}$	multiplicar por $\mathbf{r}$	$\hat{\mathbf{r}}$
momento lineal	p_x	$-i\hbar\partial/\partial x$	$\hat{p}_x$
	$\mathbf{p}$	$-i\hbar\nabla$	$\hat{\mathbf{p}}$
energía cinética	T_x	$-(\hbar^2/2m)\partial^2/\partial x^2$	$\hat{T}_x$
	T	$-(\hbar^2/2m)\nabla^2$	$\hat{T}$
energía potencial	$V(x)$	mult. por $V(x)$	$\hat{V}(\hat{x})$
	$V(x, y, z)$	mult. por $V(x, y, z)$	$\hat{V}(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})$
energía total	E	$-(\hbar^2/2m)\nabla^2 + V(x, y, z)$	$\hat{H}$

Nótese que en el caso de los operadores de energía potencial y de energía total dados en la tabla anterior se asume independencia de V respecto al tiempo (caso estacionario). Además, el operador asociado a la energía total se puede expresar también como $i\hbar\partial/\partial t$.

Postulado 3. Valores medibles. Los únicos valores posibles que pueden resultar de la medición de una propiedad física A , son los valores propios a_i de la ecuación de valores propios $\hat{A}\phi_i = a_i\phi_i$, donde $\hat{A}$ es el operador lineal Hermitiano correspondiente a la propiedad A .

Es necesario señalar que aunque $\hat{A}$ es un operador y a_i un número, ambas cantidades tienen las mismas unidades físicas.

Postulado 4. Completitud. Las funciones propias de todo operador $\hat{A}$ que represente un observable físico forman un conjunto completo. Este postulado permite expresar una función de onda para cualquier estado como superposición de funciones propias ortonormales $\{g_i\}$ de cualquier operador mecánico cuántico:

$$\Psi = \sum_i c_i g_i.$$

Postulado 5. Valores promedio. El valor promedio de la propiedad A de un sistema en un estado descrito por la función de onda normalizada Ψ es ⁸

$$\langle A \rangle = \int \Psi^* \hat{A} \Psi \, d\tau.$$

A partir de este postulado se obtiene la interpretación estadística de la función de onda al comparar con el promedio estadístico de una propiedad: en una variable, $|\Psi|^2$ es la probabilidad de encontrar al sistema entre x y $x + dx$.

Postulado 6. Ecuación de Schrödinger. La función de onda de un sistema evoluciona en el tiempo de acuerdo con la ecuación de Schrödinger:

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t},$$

donde $\hat{\mathcal{H}}$ es el operador Hamiltoniano del sistema.

Un aspecto importante adicional de la mecánica cuántica se relaciona con el principio de incertidumbre de Heisenberg y se refiere la posibilidad de que dos propiedades puedan o no ser medidas simultáneamente.

Medición Simultánea de propiedades. Las cantidades físicas que corresponden a operadores que conmutan pueden ser medidas simultáneamente a cualquier precisión. En general:

$$\sigma_{A_1} \sigma_{A_2} \geq \frac{1}{2} \left| \int \Psi^* [\hat{A}_1, \hat{A}_2] \Psi \, d\tau \right|.$$

Posteriormente se revisarán los postulados correspondientes al espín.

Ejemplos:

12. Determina si $f(x) = e^{-ax}$, donde $a > 0$ y $x \in (-\infty, \infty)$ es una función de onda aceptable.

En este caso,

- La función es univaluada,

⁸El elemento diferencial $d\tau$ se define en términos de las dimensiones del problema. Por ejemplo, en el plano xy es $d\tau = dx \, dy$, y en $\mathbb{R}^3$, en coordenadas esféricas, está dado por $d\tau = r^2 \sin \theta \, dr \, d\theta \, d\phi$.

- La función es continua pues

$$\lim_{x \rightarrow x_0} f(x) = f(x_0), \quad \forall x_0 \in (-\infty, \infty),$$

- La función $f'(x) = df(x)/dx$ es continua pues

$$\lim_{x \rightarrow x_0} f'(x) = f'(x_0), \quad \forall x_0 \in (-\infty, \infty).$$

Sin embargo,

- La función no es cuadrático integrable pues la siguiente integral no existe:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |f(x)|^2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2ax} dx = -\lim_{t \rightarrow 0} \frac{1}{2a} \Big|_{-t}^t,$$

ya que el límite no existe.

Por lo tanto, se trata de una función que no es aceptable.

- Obtén la expresión del operador correspondiente a la componente x del momento angular.

En mecánica clásica, el momento angular se define como

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = \begin{vmatrix} \hat{\mathbf{i}} & \hat{\mathbf{j}} & \hat{\mathbf{k}} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix} = \hat{\mathbf{i}}(yp_z - zp_y) - \hat{\mathbf{j}}(xp_z - zp_x) + \hat{\mathbf{k}}(xp_y - yp_x). \quad (56)$$

Por lo tanto, $L_x = yp_z - zp_y$. En mecánica cuántica :

$$\hat{\mathcal{L}}_x = y \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \right) - z \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \right) = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right). \quad (57)$$

- Obtén la relación de incertidumbre para:

a) x y $\hat{p}_x$.

Sea Ψ una función de onda normalizada.

Dado que $[\hat{x}, \hat{p}_x] = \hbar i$ (véase el ejercicio al final de la página), entonces:

$$\begin{aligned} \Delta x \Delta p_x &\geq \frac{1}{2} \left| \int \Psi^* [\hat{x}, \hat{p}_x] \Psi dx \right| = \frac{1}{2} \left| \int \Psi^* (\hbar i) \Psi dx \right| \\ &= \frac{1}{2} |\hbar i| \left| \int \Psi^* \Psi dx \right| = \frac{1}{2} |\hbar i| \end{aligned}$$

Además, $|\hbar i|^2 = (\hbar i) (\hbar i)^* = (\hbar i) (-\hbar i) = -\hbar^2 i^2 = -\hbar^2 (-1) = \hbar^2$. Por lo tanto, $|\hbar i| = \hbar$. Al sustituir este resultado en la relación de incertidumbre, se obtiene el principio de incertidumbre de Heissenberg:

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (58)$$

b) $\hat{T}_x$ y $\hat{p}_x$

Debido a que $[\hat{T}_x, \hat{p}_x] = \hat{0}$, T y p_x pueden medirse simultáneamente con precisión arbitraria.

Ejercicio:

12. Verifica que $[\hat{x}, \hat{p}_x] = \hbar i$.

5. Superposición de estados

En esta sección se analizan las consecuencias sobre los valores que se obtienen mediante la medición de una propiedad física de un sistema cuando éste se encuentra en un estado descrito por la función Ψ que puede o no ser función propia del operador asociado a esa propiedad física. Para más detalles se recomienda revisar la Ref. [2].

Sea $\hat{A}$ el operador asociado a la propiedad A con valores propios a_i y funciones propias g_i , $\hat{A}g_i = a_i g_i$. Dado que el conjunto $\{g_i\}$ es completo, entonces

$$\Psi = \sum_i c_i(t) g_i. \quad (59)$$

Nótese que los coeficientes de la combinación lineal pueden ser funciones del tiempo. Un ejemplo de las aplicaciones de la ec. (59) se encuentra en la espectroscopia donde como consecuencia de la interacción de la materia con la radiación electromagnética, los valores del conjunto $\{c_i\}$ cambian con el tiempo. Si Ψ es una función de distribución de probabilidad, se cumple que

$$\int \Psi^* \Psi d\tau = 1. \quad (60)$$

Al susutituir (59) en (60) se obtiene

$$\int \left[\sum_i c_i^* g_i^* \sum_j c_j g_j \right] d\tau = \sum_i \sum_j c_i^* c_j \int g_i^* g_j d\tau = 1. \quad (61)$$

Dado que $\hat{A}$ es un operador Hermitiano, el conjunto $\{g_i\}$ es ortonormal, $\int g_i^* g_j d\tau = \delta_{ij}$, y (61) toma la forma

$$\sum_i \sum_j c_i^* c_j \delta_{ij} = \sum_i |c_i|^2 = 1. \quad (62)$$

Cuando se sustituye (59) en la definición del valor promedio de la propiedad A , postulado 5, se obtiene:

$$\begin{aligned}\langle A \rangle &= \int \Psi^* \hat{A} \Psi d\tau = \int \left[\sum_i c_i^* g_i^* \hat{A} \sum_j c_j g_j \right] d\tau \\ &= \sum_i \sum_j c_i^* c_j \int g_i^* \hat{A} g_j d\tau.\end{aligned}$$

Además, como $\{g_i\}$ es el conjunto ortonormal de funciones propias del operador $\hat{A}$:

$$\langle A \rangle = \sum_i \sum_j c_i^* c_j a_j \int g_i^* g_j d\tau = \sum_i \sum_j c_i^* c_j a_j \delta_{ij} = \sum_i |c_i|^2 a_i. \quad (63)$$

Y como $\langle A \rangle = \sum_i P_i a_i$, entonces $|c_i(t)|^2$ es la probabilidad de que en la medición de la propiedad A se obtenga el valor propio a_i . Véase la ec. (10). Los valores de los coeficientes $\{c_i\}$ se obtienen mediante el postulado 4 y la ec. (55):

$$c_i = \int g_i^* \Psi d\tau.$$

Nótese además que si Ψ es una función propia de $\hat{A}$ (por ejemplo g_j), entonces, el valor promedio de la propiedad A , (63), se reduce al valor propio correspondiente,

$$\langle A \rangle = g_j. \quad (64)$$

Del análisis anterior se concluye que si un sistema se encuentra en el estado g_i que es función propia de $\hat{A}$ con valor propio a_i , entonces con certeza el resultado de la medición de la propiedad A será el número a_i . Además, si como resultado de las mediciones de la propiedad A para dos estados de un sistema g_i y g_j se obtienen los números a_i y a_j , respectivamente, entonces los dos estados son ortogonales.

Otro aspecto importante es que el acto de la medición de una propiedad de un sistema produce un cambio en el estado de éste. Después de tal medición, el sistema se cambiará para encontrarse en un estado final que será función propia de $\hat{A}$ y el valor obtenido para la propiedad será uno de los valores propios correspondientes a este operador. De igual manera, todo valor propio es un posible resultado de la medición de la A para algún estado del sistema pues el conjunto $\{a_i\}$ constituye el espectro (es decir, el conjunto) de los posibles resultados de la medición de la propiedad A .

Apéndices

A. Espacios vectoriales

Los espacios vectoriales juegan un papel relevante en mecánica cuántica y se requiere definirlos de manera más amplia que sólo contemplar a los vectores como flechas en el espacio.

Definición 6 (Espacio vectorial) *Un conjunto $\mathbf{V}$ es un **espacio vectorial** sobre el campo de los números complejos, y sus elementos se llaman **vectores**, si la adición de vectores y la multiplicación por un escalar están definidos, y $\forall \mathbf{u}, \mathbf{v}, \mathbf{w} \in \mathbf{V}$, y $k_1, k_2 \in \mathbb{C}$, se cumple con:*

1. $\mathbf{u} + \mathbf{v} \in \mathbf{V}$.
2. $k_1 \mathbf{u} \in \mathbf{V}$.
3. $\mathbf{u} + \mathbf{v} = \mathbf{v} + \mathbf{u}$.
4. $(\mathbf{u} + \mathbf{v}) + \mathbf{w} = \mathbf{u} + (\mathbf{v} + \mathbf{w})$.
5. $\exists \mathbf{0} \in \mathbf{V}$, tal que $\mathbf{u} + \mathbf{0} = \mathbf{0} + \mathbf{u} = \mathbf{u}$.
6. $\forall \mathbf{u} \in \mathbf{V}$, $\exists (-\mathbf{u}) \in \mathbf{V}$, tal que $\mathbf{u} + (-\mathbf{u}) = (-\mathbf{u}) + \mathbf{u} = \mathbf{0}$.
7. $(k_1 + k_2)\mathbf{u} = k_1 \mathbf{u} + k_2 \mathbf{u}$.
8. $k_1(\mathbf{u} + \mathbf{v}) = k_1 \mathbf{u} + k_1 \mathbf{v}$;
9. $(k_1 k_2)\mathbf{u} = k_1(k_2 \mathbf{u})$;
10. $1\mathbf{u} = \mathbf{u}$.

En particular, la definición anterior puede restringirse a espacios vectoriales sobre los números reales. Asimismo, se observa que los pares o ternas ordenadas de $\mathbb{R}^2$ y $\mathbb{R}^3$ son solamente casos particulares de espacios vectoriales. Por ejemplo, las matrices de $m \times n$ y familias específicas de funciones (como los polinomios) también pueden formar espacios vectoriales. Cabe resaltar que las funciones propias de un operador Hermitiano son elementos de un espacio vectorial.

B. Producto escalar y ortogonalidad

Un producto escalar (también llamado punto o interior) asocia un escalar (un número), que se denota como $\langle f, g \rangle$, a dos elementos de un espacio vectorial, $f, g \in V$.

Definición 7 (Producto escalar) Sean $f, g, h \in V$ y $k \in \mathbb{C}$. El producto escalar $\langle f, g \rangle$ es un escalar que satisface las siguientes propiedades:

1. $\langle f, g \rangle = \langle g, f \rangle^*$.
2. $\langle f + g, h \rangle = \langle f, h \rangle + \langle g, h \rangle$.
3. $\langle kf, g \rangle = k \langle f, g \rangle = \langle f, kg \rangle$.
4. $\langle f, g \rangle \geq 0$, $\langle f, f \rangle = 0 \leftrightarrow f = \mathbf{0}$.

En el caso de espacios vectoriales sobre los números reales, la propiedad 1 se reduce a la propiedad conmutativa, $\langle f, g \rangle = \langle g, f \rangle$.

La definición 7 engloba la usual del producto punto (que se denota como $\vec{a} \cdot \vec{b}$ en la notación más común) entre vectores en $\mathbb{R}^n$. En el caso de espacios de funciones, una posible definición de producto escalar es mediante la integral $\langle f, g \rangle \equiv \int_I f^* g d\tau$, para un intervalo I en el dominio, pues satisface las propiedades anteriores.

Una vez definido un producto interno, también es posible definir ortogonalidad: dos vectores son ortogonales cuando su producto escalar vale cero, $\langle f, g \rangle = 0$. Por ejemplo, los vectores $\vec{a}, \vec{b} \in \mathbb{R}^3$ son ortogonales (y, en este caso, geoméricamente son perpendiculares) sí y sólo si $\vec{a} \cdot \vec{b} = 0$. La siguiente es una definición entre elementos de espacios vectoriales de funciones.

Definición 8 (Funciones ortogonales) Dos funciones complejas f y g son *ortogonales* si y sólo si

$$\int f^* g d\tau = \int g^* f d\tau = 0. \quad (65)$$

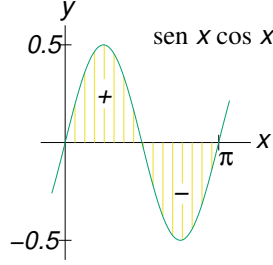
Ejemplo:

15. Verifica que las funciones $f(x) = \sin x$ y $g(x) = \cos x$ son ortogonales en el intervalo $x \in [0, \pi]$.

Se debe evaluar la integral $\int_0^\pi f(x)g(x)dx$ pues, por tratarse de funciones reales, $f^*(x) = f(x)$:

$$\underbrace{\int_0^\pi \sin x \cos x dx}_{\text{Cambio de variable: } u=\sin x, du=\cos x dx} = \int_0^0 u du = \frac{u^2}{2} \Big|_0^0 = 0.$$

Por lo tanto, las funciones $f(x)$ y $g(x)$ son ortogonales en el intervalo indicado. Geométricamente, el área bajo la curva de la función $\sin x \cos x$, el argumento de la integral, se anula en el intervalo $x \in [0, \pi]$.



C. Demostraciones de teoremas sobre operadores

Teorema 1 Una combinación lineal de funciones propias degeneradas con valor propio a tiene el mismo valor propio a .

Demostración:

Sea $\{\varphi_i, i = 1, \dots, m\}$ el subconjunto de funciones propias degeneradas del operador $\hat{\mathcal{A}}$ con valor propio a :

$$\hat{\mathcal{A}}\varphi_i = a\varphi_i.$$

Sea además $f = \sum_i^m k_i \varphi_i$ una combinación lineal de ese conjunto. Al aplicar $\hat{\mathcal{A}}$ a f se obtiene:

$$\hat{\mathcal{A}}f = \hat{\mathcal{A}}\left(\sum_i^m k_i \varphi_i\right).$$

Además, como $\hat{\mathcal{A}}$ es un operador lineal:

$$\hat{\mathcal{A}}f = \sum_i^m k_i \hat{\mathcal{A}}\varphi_i = \sum_i^m k_i a \varphi_i.$$

En la última igualdad se utilizó la ecuación de valores propios para el conjunto de las funciones $\{\varphi_i\}$. El siguiente paso consiste en factorizar a en la última expresión e identificar a la función f :

$$\hat{\mathcal{A}}f = a \sum_i^m k_i \varphi_i = af.$$

Por lo tanto, la combinación lineal de funciones propias degeneradas del operador $\hat{\mathcal{A}}$ también es función propia de éste.

Teorema 2 Sea $\phi(x, t)$ solución del problema de valores propios

$$\hat{\mathcal{A}}\phi(x, t) = a\phi(x, t),$$

donde $\hat{\mathcal{A}}$ es un operador lineal. Sea, además, $k \neq 0$. Entonces, la función

$$\phi'(x, t) = k\phi(x, t)$$

también es solución del problema de valores propios y tiene el valor propio a .

Demostración:

Dado que

$$\phi(x, t) = \frac{\phi'(x, t)}{k},$$

al sustituir en la ecuación de valores propios se obtiene

$$\hat{\mathcal{A}} \left[\frac{\phi'(x, t)}{k} \right] = a \left[\frac{\phi'(x, t)}{k} \right].$$

Además, como $\hat{\mathcal{A}}$ es lineal,

$$\frac{\hat{\mathcal{A}}\phi'(x, t)}{k} = \frac{a\phi'(x, t)}{k}.$$

Al multiplicar por k la igualdad anterior, se llega a

$$\hat{\mathcal{A}}\phi'(x, t) = a\phi'(x, t).$$

Por lo tanto, $\phi'(x, t) = k\phi(x, t)$ también es solución del problema de valores propios y tiene el valor propio a .

Teorema 3 Los valores propios de un operador Hermitiano son números reales.

Demostración:

Por la definición 5:

$$\int \phi_i^* \hat{\mathcal{A}}\phi_i d\tau = \int \phi_i \left(\hat{\mathcal{A}}\phi_i \right)^* d\tau = \left[\int \phi_i^* \hat{\mathcal{A}}\phi_i d\tau \right]^*$$

Y debido a (33)

$$\int \phi_i^* a_i \phi_i d\tau = \left[\int \phi_i^* a_i \phi_i d\tau \right]^*$$

$$a_i \int \phi_i^* \phi_i d\tau = \left[a_i \int \phi_i^* \phi_i d\tau \right]^*$$

$$a_i \int \phi_i^* \phi_i d\tau = a_i^* \int \phi_i \phi_i^* d\tau$$

$$a_i = a_i^* \tag{51}$$

Teorema 4 *Las funciones propias de un operador Hermitiano son o pueden escogerse ortogonales.*

Demostración:

Al sustituir ϕ_i y ϕ_j en (50), se obtiene

$$\int \phi_i^* \hat{A} \phi_j d\tau = \int \phi_j (\hat{A} \phi_i)^* d\tau$$

Al usar (33) en ambos miembros de la igualdad anterior, se llega a

$$\int \phi_i^* a_j \phi_j d\tau = \int \phi_j (a_i \phi_i)^* d\tau,$$

de donde

$$a_j \int \phi_i^* \phi_j d\tau = a_i^* \int \phi_j \phi_i^* d\tau.$$

Al sustituir (51) en esta igualdad:

$$[a_i - a_j] \int \phi_i^* \phi_j d\tau = 0. \tag{52}$$

Se tienen las siguientes dos situaciones:

caso 1 $a_i \neq a_j$ (ausencia de degeneración).

La ecuación (52) se reduce a

$$\int \phi_i^* \phi_j d\tau = 0. \tag{53}$$

Es decir, las funciones propias de $\hat{A}$ son ortogonales.

caso 2 $a_i = a_j$ (degeneración).

La integral $\int \phi_i^* \phi_j d\tau$ no necesariamente debe ser cero para satisfacer (52) pero aun así ϕ_i y ϕ_j pueden escogerse ortogonales, (53). Es posible utilizar un procedimiento como la ortogonalización de Gram–Schmidt, descrito brevemente en el Apéndice que se encuentra al final de este documento, para obtener un funciones propias ortogonales a partir de un conjunto no ortogonal.

Teorema 5 *Si dos operadores lineales Hermitianos conmutan, entonces es posible seleccionar un conjunto completo de funciones propias común.*

Demostración:

Sea $\hat{\mathcal{A}}$ un operador lineal Hermitiano con funciones propias $\{\phi_i\}$ y valores propios $\{a_i\}$:

$$\hat{\mathcal{A}}\phi_i = a_i\phi_i.$$

Al aplicar el operador lineal Hermitiano $\hat{\mathcal{B}}$ en ambos lados de esta igualdad, se obtiene

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{B}}\hat{\mathcal{A}}\phi_i &= \hat{\mathcal{B}}[a_i\phi_i] \\ &= a_i [\hat{\mathcal{B}}\phi_i].\end{aligned}$$

Dado que $\hat{\mathcal{A}}$ y $\hat{\mathcal{B}}$ conmutan, entonces $\hat{\mathcal{B}}\hat{\mathcal{A}}\phi_i = \hat{\mathcal{A}}[\hat{\mathcal{B}}\phi_i]$ y por lo tanto:

$$\hat{\mathcal{A}}[\hat{\mathcal{B}}\phi_i] = a_i [\hat{\mathcal{B}}\phi_i].$$

Esto significa que $\hat{\mathcal{B}}\phi_i$ también es función propia del operador $\hat{\mathcal{A}}$. Además, debido al teorema 2, las funciones $\hat{\mathcal{B}}\phi_i$ y ϕ_i se relacionan mediante una constante k_i :

$$\hat{\mathcal{B}}\phi_i = k_i\phi_i$$

Por lo tanto, además de que ϕ_i es función propia de $\hat{\mathcal{A}}$, este resultado indica que también lo es de $\hat{\mathcal{B}}$.

En el caso de funciones degeneradas, $\{\phi_k | k = 1, \dots, n\}$ con valor propio a_i , $\hat{\mathcal{B}}\phi_i$ se expresa como la combinación lineal

$$\hat{\mathcal{B}}\phi_i = \sum_k^n c_k \phi_k$$

Es decir, cuando $\hat{\mathcal{A}}$ y $\hat{\mathcal{B}}$ conmutan es posible escoger un conjunto completo de funciones común.

Teorema 6 *Si dos operadores lineales Hermitianos comparten un conjunto completo de funciones propias, entonces conmutan.*

Demostración:

Sean $\hat{\mathcal{A}}$ y $\hat{\mathcal{B}}$ dos operadores lineales Hermitianos que comparten un conjunto completo de funciones propias, $\{g_i\}$

$$\hat{\mathcal{A}}g_i = a_i g_i \quad \text{y} \quad \hat{\mathcal{B}}g_i = b_i g_i.$$

Al aplicar el conmutador $[\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{B}}]$ a la función $f = \sum_i k_i g_i$, se obtiene:

$$[\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{B}}] f = (\hat{\mathcal{A}}\hat{\mathcal{B}} - \hat{\mathcal{B}}\hat{\mathcal{A}}) f = (\hat{\mathcal{A}}\hat{\mathcal{B}} - \hat{\mathcal{B}}\hat{\mathcal{A}}) \sum_i k_i g_i = \sum_i k_i (\hat{\mathcal{A}}\hat{\mathcal{B}} - \hat{\mathcal{B}}\hat{\mathcal{A}}) g_i$$

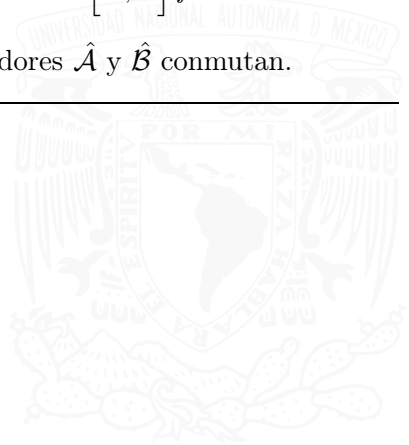
En el último paso se utilizó la propiedad de linealidad del producto de operadores lineales. El siguiente paso consiste en usar las ecuaciones de valores propios de estos operadores lineales:

$$\begin{aligned} [\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{B}}] f &= \sum_i k_i (\hat{\mathcal{A}} [\hat{\mathcal{B}} g_i] - \hat{\mathcal{B}} [\hat{\mathcal{A}} g_i]) = \sum_i k_i (\hat{\mathcal{A}} [b_i g_i] - \hat{\mathcal{B}} [a_i g_i]) \\ &= \sum_i k_i (a_i b_i g_i - b_i a_i g_i) = \sum_i k_i g_i (a_i b_i - b_i a_i) \end{aligned}$$

Debido a la cancelación de los términos dentro del paréntesis en cada término de la suma, se concluye que

$$[\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{B}}] f = 0.$$

Es decir, $[\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{B}}] = \hat{0}$, los operadores $\hat{\mathcal{A}}$ y $\hat{\mathcal{B}}$ conmutan.



Referencias

- [1] I.N. Levine. *Quantum Chemistry*. Prentice Hall, 6th edition, 2009.
- [2] D. A. McQuarrie and J. D. Simon. *Physical Chemistry. A Molecular Approach*. University Science Books, 1997.
- [3] P. W. Atkins. *Physical Chemistry*. W. H. Freeman and Company, 6th edition, 1999.
- [4] F. L. Pilar. *Elementary Quantum Chemistry*. Dover Publications Inc., 2nd edition, 1990.
- [5] R. W. Robinett. *Quantum Mechanics: Classical Results, Modern Systems and Visualized Examples*. Oxford University Press, 1997.
- [6] R. Scherrer. *Quantum Mechanics: An accessible Introduction*. Pearson, 2006.
- [7] M. W. Hanna. *Mecánica Cuántica para Químicos*. Fondo Educativo Interamericano, 1985.
- [8] J. Hernández-Trujillo. *Apuntes de Álgebra Lineal*. Facultad de Química, UNAM, 2014.

