Fundamentos de mecánica cuántica

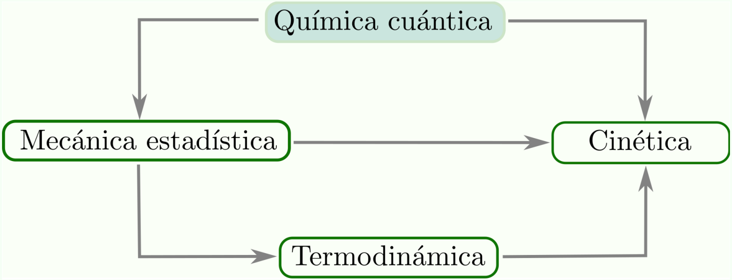
Jesús Hernández Trujillo
Fac. Química, UNAM

Febrero de 2025

Contenido

- Introducción.
- Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo.
- Álgebra de operadores.
- Postulados de la mecánica cuántica.

Fisicoquímica



Definiciones:

- **Mecánica cuántica.** Estudio del comportamiento de la materia y la energía a escala microscópica (atómos, moléculas, partículas elementales).

Definiciones:

- **Mecánica cuántica.** Estudio del comportamiento de la materia y la energía a escala microscópica (atómos, moléculas, partículas elementales).
- **Química cuántica.** Aplicación de la mecánica cuántica al estudio de la estructura atómica, molecular y la espectroscopia.

En mecánica clásica:

- El universo físico es determinista.
- La luz está formada por ondas; la materia por partículas.
- Las cantidades físicas son continuas.
- La realidad física es independiente del observador (ej.: si un árbol cae en el bosque, hace ruido).

En mecánica clásica:

- El universo físico es determinista.
- La luz está formada por ondas; la materia por partículas.
- Las cantidades físicas son continuas.
- La realidad física es independiente del observador (ej.: si un árbol cae en el bosque, hace ruido).

En mecánica cuántica.

- El universo físico no es determinista, hay incertidumbre.
- La luz y la materia tienen carácter de ondas y partículas.
- Hay cantidades físicas que no son continuas, toman valores discretos (están cuantizadas).
- El observador afecta el experimento; hay entrecruzamiento.

R. Scherrer, *Quantum Mechanics: An accessible Introduction*, Pearson 2006.

En mecánica clásica:

- El universo físico es determinista.
- La luz está formada por ondas; la materia por partículas.
- Las cantidades físicas son continuas.
- La realidad física es independiente del observador (ej.: si un árbol cae en el bosque, hace ruido).

En mecánica cuántica.

- El universo físico no es determinista, hay incertidumbre.
- La luz y la materia tienen carácter de ondas y partículas.
- Hay cantidades físicas que no son continuas, toman valores discretos (están cuantizadas).
- El observador afecta el experimento; hay entrecruzamiento.

La mecánica cuántica tiene algo de contraintuitivo y extraño en sus predicciones . . . pero funciona.

R. Scherrer, *Quantum Mechanics: An accessible Introduction*, Pearson 2006.

Ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo

- La mecánica cuántica es una teoría microscópica.
- Asume, además de carácter de partícula, un comportamiento ondulatorio (ondas materiales).
- No es posible asignar un modelo en términos de la experiencia cotidiana.

Ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo

- La mecánica cuántica es una teoría microscópica.
- Asume, además de carácter de partícula, un comportamiento ondulatorio (ondas materiales).
- No es posible asignar un modelo en términos de la experiencia cotidiana.
- La función de onda

$$\Psi(x,t) \qquad \rightsquigarrow \text{(caso: partícula en una dimensión)}$$

representa el estado del sistema

Postulado:

$\Psi(x,t)$ satisface la ecuación de Schrödinger dependiente de t:

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x,t)\Psi(x,t)\,, \qquad (1)$$

donde

$\hookrightarrow$ $\hbar = h/2\pi$;
$h = 6.626 \times 10^{-34}$ J s: constante de Planck

$\hookrightarrow$ m: masa de la partícula, $\hookrightarrow$ $i = \sqrt{-1}$

$\hookrightarrow$ $V(x,t)$: función de la energía potencial.

Postulado:

$\boldsymbol{\Psi(x,t)}$ satisface la ecuación de Schrödinger dependiente de $\boldsymbol{t}$:

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x,t)\Psi(x,t)\,, \qquad (1)$$

donde

$\hookrightarrow$ $\hbar = h/2\pi$;
$h = 6.626 \times 10^{-34}$ J s: constante de Planck

$\hookrightarrow$ m: masa de la partícula, $\hookrightarrow$ $i = \sqrt{-1}$

$\hookrightarrow$ $V(x,t)$: función de la energía potencial.

$\Rightarrow$ $\hbar$ es una constante fundamental, con valor exacto en el nuevo sistema internacional de unidades y permite definir el kilogramo.

Consulta:
https://www.bipm.org/en/measurement-units/si-defining-constants
https://www.nist.gov/pml/owm/si-units-mass

Principio de incertidumbre:

No es posible conocer con exactitud la posición, $\boldsymbol{x}$, y el momento, $\boldsymbol{p = mv}$, de una partícula de manera simultánea y en cualquier instante

El producto de las incertidumbres, $\boldsymbol{\sigma_x}$ y $\boldsymbol{\sigma_p}$:

$$\boldsymbol{\sigma_x \sigma_p \geq \frac{\hbar}{2}}. \tag{2}$$

Principio de incertidumbre:

> *No es posible conocer con exactitud la posición, $\boldsymbol{x}$, y el momento, $\boldsymbol{p = mv}$, de una partícula de manera simultánea y en cualquier instante*

El producto de las incertidumbres, $\boldsymbol{\sigma_x}$ y $\boldsymbol{\sigma_p}$:

$$\boldsymbol{\sigma_x \sigma_p \geq \frac{\hbar}{2}}. \tag{2}$$

$\hookrightarrow$ ***No es posible conocer la trayectoria de una partícula.***

$\Rightarrow$ *Aunque en la formulación de Bohm, se incluye una trayectoria.*

Gráficamente:

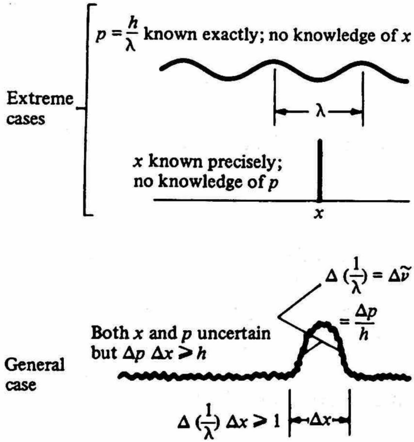


FIGURE 1-9
The uncertainty principle as a consequence of wave-particle duality.

Tomado de: Pilar, Elementary Quantum Chemistry

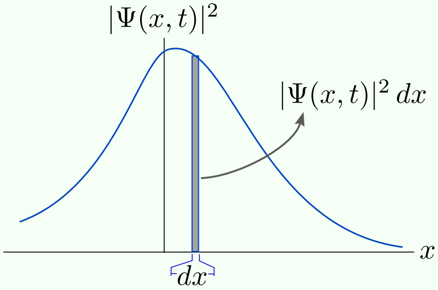
Interpretación estadística de la función de onda (Born):

$$\Psi(x,t) \qquad \leftrightarrow \qquad \underbrace{|\Psi(x,t)|^2 dx = \Psi(x,t)^* \Psi(x,t) dx}_{\text{probabilidad de encontrar a la partícula entre } x \text{ y } x+dx}$$

Interpretación estadística de la función de onda (Born):

$$\Psi(x,t) \qquad \leftrightarrow \qquad \underbrace{|\Psi(x,t)|^2 dx = \Psi(x,t)^*\Psi(x,t)dx}$$

probabilidad de encontrar a la partícula entre x y $x+dx$



$\hookrightarrow$: $|\Psi(x,t)|^2$: densidad de probabilidad

Estadística:

Propiedad x

- Valores $\{x_i, i = 1, \ldots, n\}$
- Probabilidades: $\{P(x_i), i = 1, \ldots, n\}$ (Probabilidad discreta)
- Valor promedio:

$$\bar{x} \equiv \langle x \rangle = \sum_{i=1}^{n} x_i \, P(x_i)$$

Estadística:

Propiedad x

- Valores $\{x_i, i = 1, \ldots, n\}$
- Probabilidades: $\{P(x_i), i = 1, \ldots, n\}$ (Probabilidad discreta)
- Valor promedio:

$$\bar{x} \equiv \langle x \rangle = \sum_{i=1}^{n} x_i \, P(x_i)$$

En el caso continuo:

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

Ejemplo:

Distribución normal (Gaussiana)

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

tal que

$$\int_{-\infty}^{\infty} \rho(x) dx = 1 \quad \text{y} \quad \sigma^2 = \int_{-\infty}^{\infty} (x-\mu)^2 \rho(x) dx = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$$

(varianza)

Ejemplo:

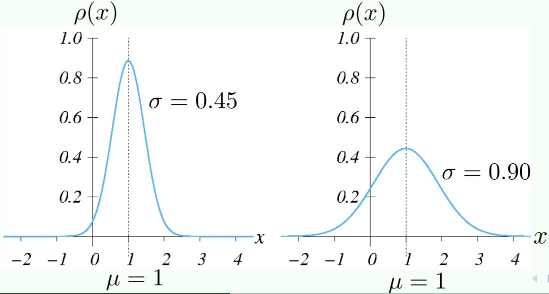
Distribución normal (Gaussiana)

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

tal que

$$\int_{-\infty}^{\infty} \rho(x) dx = 1 \quad \text{y} \quad \sigma^2 = \int_{-\infty}^{\infty} (x-\mu)^2 \rho(x) dx = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$$

(varianza)



En mecánica cuántica:

$$\rho(x,t) \equiv |\Psi(x,t)|^2$$

Valor promedio de la posición de una partícula:

$$\langle x \rangle = \int_a^b x|\Psi(x,t)|^2\,dx\,. \qquad (3)$$

$x \in (-\infty, \infty)$.

La mecánica cuántica es de naturaleza estadística

Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

Caso particular: La función de energía potencial es independiente de t:
$V = V(x)$.

Sustituir en (1):

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x)\Psi(x,t) \tag{4}$$

Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

Caso particular: La función de energía potencial es independiente de t:
$V = V(x)$.

Sustituir en (1):

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x)\Psi(x,t) \tag{4}$$

Ejercicio: Sustituye $\Psi(x,t) = f(t)\psi(x)$ en (4) y obtén la **ecuación de Schrödinger independiente del tiempo**:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \tag{5}$$

donde

$$\Psi(x,t) = e^{-Eit/\hbar}\psi(x) \tag{6}$$

Postulado:

E es la energía de la partícula

En un problema particular, hay que definir:

- $V(x)$
- condiciones a la frontera

Postulado:

$\boldsymbol{E}$ **es la energía de la partícula**

En un problema particular, hay que definir:

- $V(x)$
- condiciones a la frontera

Además:

$\hookrightarrow$ (5) es un postulado de la teoría.

$\hookrightarrow$ Incógnitas: $\psi(x)$ y E

A partir de (6):

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

Es decir

$$|\Psi(x,t)|^2 = |\psi(x)|^2 \tag{7}$$

Soluciones de la forma (6): estados estacionarios

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 $\boldsymbol{k_1}, \boldsymbol{k_2} \in \mathbb{C}$, se cumple con:

1. $\mathbf{u} + \mathbf{v} \in \mathbf{V}$.
2. $\boldsymbol{k_1}\mathbf{u} \in \mathbf{V}$.
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. $(\boldsymbol{k_1} + \boldsymbol{k_2})\mathbf{u} = \boldsymbol{k_1}\mathbf{u} + \boldsymbol{k_2}\mathbf{u}$.
8. $\boldsymbol{k_1}(\mathbf{u} + \mathbf{v}) = \boldsymbol{k_1}\mathbf{u} + \boldsymbol{k_1}\mathbf{v}$;
9. $(\boldsymbol{k_1}\boldsymbol{k_2})\mathbf{u} = \boldsymbol{k_1}(\boldsymbol{k_2}\mathbf{u})$;
10. $\mathbf{1}\mathbf{u} = \mathbf{u}$.

Operadores

En mecánica cuántica:

$\boxed{\text{Cantidad física} \leftrightarrow \text{operador.}}$

Operadores

En mecánica cuántica: $\boxed{\text{Cantidad física} \leftrightarrow \text{operador.}}$

Un operador es una regla de asociación entre elementos de dos espacios vectoriales.

Ejemplos:

1. $y = f(x) = 2/(1+x)^2$.

   f asocia a $x_0 \in \Re$ el elemento $2/(1+x_0)^2 \in \Re$.

Operadores

En mecánica cuántica: $\boxed{\text{Cantidad física} \leftrightarrow \text{operador.}}$

Un operador es una regla de asociación entre elementos de dos espacios vectoriales.

Ejemplos:

1. $y = f(x) = 2/(1+x)^2$.

   f asocia a $x_0 \in \Re$ el elemento $2/(1+x_0)^2 \in \Re$.

2. $y = \det(\mathbf{A})$, donde $\mathbf{A} \in \mathcal{M}^{n\times n}$.

   $\det$ asocia escalares a matrices cuadradas.

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 3 & -2 \\ 0 & 1 & 5 \\ 1 & 4 & 0 \end{pmatrix}, \qquad \det(A) = -3$$

3. Operador derivada: $\hat{D}f = df/dx$.

   $\hat{D}$ asocia funciones con funciones.

   Por ejemplo:

$$\hat{D}(\operatorname{sen} 2x - \cos x) = \frac{d(\operatorname{sen}2x - \cos x)}{dx} = 2\cos 2x + \operatorname{sen} x$$

3. Operador derivada: $\hat{D}f = df/dx$.

   $\hat{D}$ asocia funciones con funciones.

   Por ejemplo:

$$\hat{D}(\operatorname{sen} 2x - \cos x) = \frac{d(\operatorname{sen} 2x - \cos x)}{dx} = 2\cos 2x + \operatorname{sen} x$$

4. Operador integral definida: $y = \mathcal{I}[f(x)] = \int_a^b f(x)dx$.

   $\mathcal{I}$ actúa sobre funciones y produce escalares.

   Por ejemplo, sean $a = 0$, $b = \infty$:

$$\mathcal{I}(e^{-x}) = \int_0^\infty e^{-x}\, dx = 1$$

- **Suma** y **diferencia** de operadores

$$\left(\hat{\mathcal{A}} + \hat{\mathcal{B}}\right) f = \hat{\mathcal{A}} f + \hat{\mathcal{B}} f \tag{8}$$

$$\left(\hat{\mathcal{A}} - \hat{\mathcal{B}}\right) f = \hat{\mathcal{A}} f - \hat{\mathcal{B}} f \tag{9}$$

Ejercicio:

1. Obtén $\hat{\mathcal{O}}(\ln x)$, donde $\hat{\mathcal{O}} = x^2 \hat{D} + x$.

- **Suma** y **diferencia** de operadores

$$\left(\hat{\mathcal{A}} + \hat{\mathcal{B}}\right) f = \hat{\mathcal{A}} f + \hat{\mathcal{B}} f \tag{8}$$

$$\left(\hat{\mathcal{A}} - \hat{\mathcal{B}}\right) f = \hat{\mathcal{A}} f - \hat{\mathcal{B}} f \tag{9}$$

Ejercicio:

1. Obtén $\hat{\mathcal{O}}(\ln x)$, donde $\hat{\mathcal{O}} = x^2 \hat{D} + x$.

- **Producto** (composición) de operadores

$$\left(\hat{\mathcal{A}}\hat{\mathcal{B}}\right) f \equiv \hat{\mathcal{A}}\left(\hat{\mathcal{B}} f\right) \tag{10}$$

La acción de $\hat{\mathcal{A}}\hat{\mathcal{B}}$ sobre f es de derecha a izquierda: $\underset{\longleftarrow}{\left(\hat{\mathcal{A}}\hat{\mathcal{B}}\right) f}$

- **Suma** y **diferencia** de operadores

$$\left(\hat{\mathcal{A}}+\hat{\mathcal{B}}\right)f = \hat{\mathcal{A}}f+\hat{\mathcal{B}}f \tag{8}$$
$$\left(\hat{\mathcal{A}}-\hat{\mathcal{B}}\right)f = \hat{\mathcal{A}}f-\hat{\mathcal{B}}f \tag{9}$$

Ejercicio:

1. Obtén $\hat{\mathcal{O}}(\ln x)$, donde $\hat{\mathcal{O}}=x^2\hat{D}+x$.

- **Producto** (composición) de operadores

$$\left(\hat{\mathcal{A}}\hat{\mathcal{B}}\right)f \equiv \hat{\mathcal{A}}\left(\hat{\mathcal{B}}f\right) \tag{10}$$

La acción de $\hat{\mathcal{A}}\hat{\mathcal{B}}$ sobre f es de derecha a izquierda: $\underset{\longleftarrow}{\left(\hat{\mathcal{A}}\hat{\mathcal{B}}\right)f}$

Notación: $\hat{\mathcal{A}}^2 \equiv \hat{\mathcal{A}}\hat{\mathcal{A}}$

Ejemplo:

1. La segunda derivada es el producto de dos operadores:

$$\hat{D}^2 = \frac{d}{dx}\left(\frac{d}{dx}\right) = \frac{d^2}{dx^2}$$

Ejemplo:

1. La segunda derivada es el producto de dos operadores:

$$\hat{D}^2 = \frac{d}{dx}\left(\frac{d}{dx}\right) = \frac{d^2}{dx^2}$$

Ejercicio:

1. Obtén el resultado de $\hat{\mathcal{O}}_1\hat{\mathcal{O}}_2$, donde $\hat{\mathcal{O}}_1 = x\hat{D}$ y $\hat{\mathcal{O}}_2 = x^2$.

Operador lineal: $\hat{\mathcal{A}}$ es lineal si y sólo si, $\forall k_1, k_2 \in C$, se cumple

$$\hat{\mathcal{A}}\left(k_1 f_1 + k_2 f_2\right) = k_1 \hat{\mathcal{A}} f_1 + k_2 \hat{\mathcal{A}} f_2 \tag{12}$$

$\hookrightarrow$ *Los operadores de la mecánica cuántica son lineales.*

Operador lineal: $\hat{\mathcal{A}}$ es lineal si y sólo si, $\forall k_1, k_2 \in C$, se cumple

$$\hat{\mathcal{A}}\,(k_1 f_1 + k_2 f_2) = k_1 \hat{\mathcal{A}} f_1 + k_2 \hat{\mathcal{A}} f_2 \tag{12}$$

$\hookrightarrow$ *Los operadores de la mecánica cuántica son lineales.*

Ejemplo: El operador derivada es un operador lineal

$$\frac{d}{dx}\left[k_1 f_1(x) + k_2 f_2(x)\right] = k_1 \frac{d\, f_1}{dx} + k_2 \frac{d\, f_2}{dx}$$

Operador lineal: $\hat{\mathcal{A}}$ es lineal si y sólo si, $\forall k_1, k_2 \in C$, se cumple

$$\hat{\mathcal{A}}\left(k_1 f_1 + k_2 f_2\right) = k_1 \hat{\mathcal{A}} f_1 + k_2 \hat{\mathcal{A}} f_2 \tag{12}$$

$\hookrightarrow$ *Los operadores de la mecánica cuántica son lineales.*

Ejemplo: El operador derivada es un operador lineal

$$\frac{d}{dx}\left[k_1 f_1(x) + k_2 f_2(x)\right] = k_1 \frac{d\,f_1}{dx} + k_2 \frac{d\,f_2}{dx}$$

Ejercicios:

Determina cuál de los siguientes operadores es lineal:

1. $T(x) = x + 3$.
2. $T(x, y) = (-y, x)$.
3. $\hat{L}^2 = -d^2/d\,x^2 + x^2$.
4. El operador transformada de Laplace, $\mathcal{L} f = \int_0^{\infty} f(t)\, e^{-st}\, dt$.

En general, $\hat{\mathcal{A}}\hat{\mathcal{B}} \neq \hat{\mathcal{B}}\hat{\mathcal{A}}$.

En general, $\hat{\mathcal{A}}\hat{\mathcal{B}} \neq \hat{\mathcal{B}}\hat{\mathcal{A}}$.

Definición: (Conmutador) El conmutador de $\hat{\mathcal{A}}$ y $\hat{\mathcal{B}}$ es

$$\left[\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{B}}\right] = \hat{\mathcal{A}}\hat{\mathcal{B}} - \hat{\mathcal{B}}\hat{\mathcal{A}} \tag{13}$$

En general, $\hat{\mathcal{A}}\hat{\mathcal{B}} \neq \hat{\mathcal{B}}\hat{\mathcal{A}}$.

Definición: (Conmutador) El conmutador de $\hat{\mathcal{A}}$ y $\hat{\mathcal{B}}$ es

$$\left[\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{B}}\right] = \hat{\mathcal{A}}\hat{\mathcal{B}} - \hat{\mathcal{B}}\hat{\mathcal{A}} \tag{13}$$

$\left[\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{B}}\right] = \hat{0} \quad \leftrightarrow \hat{\mathcal{A}}$ y $\hat{\mathcal{B}}$ conmutan.

En general, $\hat{\mathcal{A}}\hat{\mathcal{B}} \neq \hat{\mathcal{B}}\hat{\mathcal{A}}$.

Definición: (Conmutador) El conmutador de $\hat{\mathcal{A}}$ y $\hat{\mathcal{B}}$ es

$$\left[\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{B}}\right] = \hat{\mathcal{A}}\hat{\mathcal{B}} - \hat{\mathcal{B}}\hat{\mathcal{A}} \tag{13}$$

$\left[\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{B}}\right] = \hat{0} \quad \leftrightarrow \hat{\mathcal{A}}$ y $\hat{\mathcal{B}}$ conmutan.

Ejercicios:

- Sean $\hat{\mathcal{A}} = xd/dx$ y $\hat{\mathcal{B}} = d/dx - 2$. Realiza las operaciones:
  1. $(\hat{\mathcal{B}} - \hat{\mathcal{A}})x^3$
  2. $\hat{\mathcal{A}}^2 e^x$
  3. $[\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{B}}]$
  4. $[\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{B}}]x^2$

En general, $\hat{\mathcal{A}}\hat{\mathcal{B}} \neq \hat{\mathcal{B}}\hat{\mathcal{A}}$.

Definición: (Conmutador) El conmutador de $\hat{\mathcal{A}}$ y $\hat{\mathcal{B}}$ es

$$\left[\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{B}}\right] = \hat{\mathcal{A}}\hat{\mathcal{B}} - \hat{\mathcal{B}}\hat{\mathcal{A}} \tag{13}$$

$\left[\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{B}}\right] = \hat{0} \quad \leftrightarrow \hat{\mathcal{A}}$ y $\hat{\mathcal{B}}$ conmutan.

Ejercicios:

- Sean $\hat{\mathcal{A}} = xd/dx$ y $\hat{\mathcal{B}} = d/dx - 2$. Realiza las operaciones:
  1. $(\hat{\mathcal{B}} - \hat{\mathcal{A}})x^3$
  2. $\hat{\mathcal{A}}^2\, e^x$
  3. $[\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{B}}]$
  4. $[\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{B}}]x^2$

Algunas propiedades de los conmutadores:

$$\left[\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{B}}\right] = -\left[\hat{\mathcal{B}}, \hat{\mathcal{A}}\right] \tag{14}$$

$$\left[\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{B}} + \hat{\mathcal{C}}\right] = \left[\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{B}}\right] + \left[\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{C}}\right] \tag{15}$$

$$\left[k\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{B}}\right] = \left[\hat{\mathcal{A}}, k\hat{\mathcal{B}}\right] = k\left[\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{B}}\right] \tag{16}$$

$$\left[\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{B}}\hat{\mathcal{C}}\right] = \left[\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{B}}\right]\hat{\mathcal{C}} + \hat{\mathcal{B}}\left[\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{C}}\right] \tag{17}$$

Algunas propiedades de los conmutadores:

$$\left[\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{B}}\right] = -\left[\hat{\mathcal{B}}, \hat{\mathcal{A}}\right] \tag{14}$$

$$\left[\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{B}} + \hat{\mathcal{C}}\right] = \left[\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{B}}\right] + \left[\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{C}}\right] \tag{15}$$

$$\left[k\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{B}}\right] = \left[\hat{\mathcal{A}}, k\hat{\mathcal{B}}\right] = k\left[\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{B}}\right] \tag{16}$$

$$\left[\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{B}}\hat{\mathcal{C}}\right] = \left[\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{B}}\right]\hat{\mathcal{C}} + \hat{\mathcal{B}}\left[\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{C}}\right] \tag{17}$$

Ejercicios:

- Demuestra las propiedades (14) y (15).

Algunas propiedades de los conmutadores:

$$\left[\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{B}}\right] = -\left[\hat{\mathcal{B}}, \hat{\mathcal{A}}\right] \tag{14}$$

$$\left[\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{B}} + \hat{\mathcal{C}}\right] = \left[\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{B}}\right] + \left[\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{C}}\right] \tag{15}$$

$$\left[k\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{B}}\right] = \left[\hat{\mathcal{A}}, k\hat{\mathcal{B}}\right] = k\left[\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{B}}\right] \tag{16}$$

$$\left[\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{B}}\hat{\mathcal{C}}\right] = \left[\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{B}}\right]\hat{\mathcal{C}} + \hat{\mathcal{B}}\left[\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{C}}\right] \tag{17}$$

Ejercicios:

- Demuestra las propiedades (14) y (15).

La ecuación de Schrödinger unidimensional independiente del tiempo

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

es una ecuación de operadores.

La ecuación de Schrödinger unidimensional independiente del tiempo

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

es una ecuación de operadores.

Operador hamiltoniano:

$$\hat{\mathcal{H}}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+V(x) \tag{18}$$

Por lo tanto:

$$\hat{\mathcal{H}}\psi(x)=E\psi(x) \tag{19}$$

$\hat{\mathcal{H}}$ es un operador lineal

La ecuación de Schrödinger unidimensional independiente del tiempo

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

es una ecuación de operadores.

Operador hamiltoniano:

$$\hat{\mathcal{H}}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+V(x) \tag{18}$$

Por lo tanto:

$$\hat{\mathcal{H}}\psi(x)=E\psi(x) \tag{19}$$

$\hat{\mathcal{H}}$ es un operador lineal

Ejemplo:

1. El operador hamiltoniano del oscilador armónico unidimensional es

$$\hat{\mathcal{H}}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+\frac{1}{2}kx^2$$

El problema de valores propios

La ecuación (19) es de la forma

$$\hat{A}\phi(x) = a\phi(x) \tag{20}$$

El problema de valores propios

La ecuación (19) es de la forma

$$\hat{A}\phi(x) = a\phi(x) \tag{20}$$

Definición: (Problema de valores propios)

Dado el operador $\hat{A}$, encontrar $\phi(x)$ y la constante a que satisfagan la **ecuación de valores propios**, (20). La función $\phi(x)$ se llama la **función propia** (eigenfunción) de $\hat{A}$ y la constante a el **valor propio** (eigenvalor) de $\phi(x)$.

El problema de valores propios

La ecuación (19) es de la forma

$$\hat{A}\phi(x) = a\phi(x) \tag{20}$$

Definición: (Problema de valores propios)

Dado el operador $\hat{A}$, encontrar $\phi(x)$ y la constante a que satisfagan la **ecuación de valores propios**, (20). La función $\phi(x)$ se llama la **función propia** (eigenfunción) de $\hat{A}$ y la constante a el **valor propio** (eigenvalor) de $\phi(x)$.

Ejercicio:

- Verifica que $f(x) = \operatorname{sen}\frac{n\pi x}{L}$ es función propia de
$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{d^2}{dx^2} + V_0,$$
donde k es una constante, y encuentra el correspondiente valor propio.

Degeneración

Cuando el conjunto de funciones propias

$$\{\varphi_i, i = 1, \ldots, m\}$$

del operador $\hat{A}$ tiene el mismo valor propio a, se dice que el conjunto es **degenerado**.

Degeneración

Cuando el conjunto de funciones propias

$$\{\varphi_i, i = 1, \ldots, m\}$$

del operador $\hat{A}$ tiene el mismo valor propio a, se dice que el conjunto es **degenerado**.

Teorema:

Una combinación lineal de funciones propias degeneradas del operador $\hat{A}$ con valor propio a también es función propia de $\hat{A}$ y tiene el mismo valor propio, a.

Operadores de la mecánica cuántica

En mecánica cuántica:

propiedad física $\boldsymbol{A} \quad \Leftrightarrow \quad \boldsymbol{\hat{A}}$

Operadores de la mecánica cuántica

En mecánica cuántica:

propiedad física $A \quad \Leftrightarrow \quad \hat{\mathcal{A}}$

Ejemplo: energía $\quad \Leftrightarrow \quad \hat{\mathcal{H}}$

$\psi(x)$ es función propia de $\hat{\mathcal{H}}$ con valor propio E:

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

Operadores de la mecánica cuántica

En mecánica cuántica:

$$\text{propiedad física } A \quad \Leftrightarrow \quad \hat{\mathcal{A}}$$

Ejemplo: energía $\Leftrightarrow$ $\hat{\mathcal{H}}$

$\psi(x)$ es función propia de $\hat{\mathcal{H}}$ con valor propio E:

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

Además:

- Posible espectro discreto (numerable) según sean las condiciones a la frontera.
- Algunas mediciones experimentales producen valores discretos para ciertas propiedades.

$\hat{\mathcal{H}}$ es de la forma:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T}_x + \hat{V} \tag{21}$$

donde:

$$\begin{array}{ccc} \hat{T}_x & : & \text{energía cinética} \\ \hat{V} & : & \text{energía potencial} \end{array}$$

$\hat{\mathcal{H}}$ es de la forma:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T}_x + \hat{V} \tag{21}$$

donde:

$$\begin{array}{ccc} \hat{T}_x & : & \text{energía cinética} \\ \hat{V} & : & \text{energía potencial} \end{array}$$

El operador de energía cinética

$$\hat{T}_x = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} \tag{22}$$

se relaciona con el de momento lineal.

$\hat{\mathcal{H}}$ es de la forma:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T}_x + \hat{V} \tag{21}$$

donde:

$$\begin{aligned} \hat{T}_x &: \quad \text{energía cinética} \\ \hat{V} &: \quad \text{energía potencial} \end{aligned}$$

El operador de energía cinética

$$\hat{T}_x = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} \tag{22}$$

se relaciona con el de momento lineal.

Dado que mecánica clásica $p^2 = 2m\,E_c$, en mecánica cuántica:
$\hat{p}_x^2 \equiv \hat{p}_x\hat{p}_x = 2m\hat{T}_x$:

$$\hat{p}_x^2 = -\hbar^2\frac{d^2}{dx^2} \tag{23}$$

Ejercicios:

1. verifica que al definir al operador de momento lineal como

$$\hat{p}_x = -i\hbar\frac{d}{dx} \tag{24}$$

se obtiene la ec. (23).

Ejercicios:

1. verifica que al definir al operador de momento lineal como

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{d}{dx} \tag{24}$$

se obtiene la ec. (23).

2. Determina si las funciones $f_1(x) = e^{ikx}$ y $f_2(x) = e^{-ikx}$, donde k es una constante, son funciones propias del operador $\hat{p}_x$. En caso afirmativo, determina los valores propios correspondientes.

Ejercicios:

1. Determina si las funciones $f_1(x) = e^{ikx}$ y $f_2(x) = e^{-ikx}$, donde k es una constante, son funciones propias del operador $\hat{p}_x^2 = -\hbar^2 d^2/dx^2$. En caso afirmativo, determina los valores propios correspondientes.

2. Si las funciones son degeneradas, determina si la combinación lineal

$$g(x) = c_1 f_1 + c_2 f_2$$

es función propia de $\hat{p}_x^2$ y que, por lo tanto, tiene el mismo valor propio que $f_1(x)$ y $f_2(x)$.

Valor esperado (promedio)

Dado que $|\boldsymbol{\Psi}(x,t)|^2$ es una función de distribución de probabilidad:

$$\int_a^b |\boldsymbol{\Psi}(x,t)|^2 dx = 1 \quad \Rightarrow \textit{función de onda normalizada} \tag{25}$$

Valor esperado (promedio)

Dado que $|\Psi(x,t)|^2$ es una función de distribución de probabilidad:

$$\int_a^b |\Psi(x,t)|^2 dx = 1 \quad \Rightarrow \textit{función de onda normalizada} \tag{25}$$

En el caso de la posición: $x \quad \Leftrightarrow \quad \hat{x}$

$\hookrightarrow$ $\hat{x}$ es un operador multiplicativo.

Valor esperado (promedio)

Dado que $|\Psi(x,t)|^2$ es una función de distribución de probabilidad:

$$\int_a^b |\Psi(x,t)|^2 dx = 1 \quad \Rightarrow \textit{función de onda normalizada} \tag{25}$$

En el caso de la posición: $x \quad \Leftrightarrow \quad \hat{x}$

$\hookrightarrow$ $\hat{x}$ es un operador multiplicativo.

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &= \int_a^b x|\Psi(x,t)|^2\, dx = \int_a^b x\Psi(x,t)^*\Psi(x,t)\, dx \\ &= \int_a^b \Psi(x,t)^*[x\Psi(x,t)]\, dx \end{aligned}$$

Valor esperado (promedio)

Dado que $|\Psi(x,t)|^2$ es una función de distribución de probabilidad:

$$\int_a^b |\Psi(x,t)|^2 dx = 1 \quad \Rightarrow \textit{función de onda normalizada} \tag{25}$$

En el caso de la posición: $x \quad \Leftrightarrow \quad \hat{x}$

$\hookrightarrow$ $\hat{x}$ es un operador multiplicativo.

$$\begin{aligned}\langle x\rangle &= \int_a^b x|\Psi(x,t)|^2\,dx = \int_a^b x\Psi(x,t)^*\Psi(x,t)\,dx \\ &= \int_a^b \Psi(x,t)^*[x\Psi(x,t)]\,dx\end{aligned}$$

Por lo tanto:

$$\langle x\rangle = \int_a^b \Psi^*(x,t)[\hat{x}\Psi(x,t)]\,dx \equiv \int_a^b \Psi^*(x,t)\hat{x}\Psi(x,t)\,dx \tag{26}$$

donde $\hat{x}\Psi(x,t) = x\Psi(x,t)$.

Ejemplo de operador no multiplicativo: $\underbrace{f(x)\hat{p}_x}_{\text{operador}} \neq \underbrace{\hat{p}_x f(x)}_{\text{función}}$

Ejemplo de operador no multiplicativo: $\underbrace{f(x)\hat{p}_x}_{\text{operador}} \neq \underbrace{\hat{p}_x f(x)}_{\text{función}}$

Postulado:

$$\langle A \rangle = \int_a^b \Psi^*(x,t)\hat{A}\Psi(x,t)\,dx \tag{27}$$

Ejemplo de operador no multiplicativo: $\underbrace{f(x)\hat{p}_x}_{\text{operador}} \neq \underbrace{\hat{p}_x f(x)}_{\text{función}}$

Postulado:

$$\langle A \rangle = \int_a^b \Psi^*(x,t)\hat{A}\Psi(x,t)\,dx \tag{27}$$

Por ejemplo:

$$\begin{aligned}\langle p_x \rangle &= \int_a^b \Psi^*(x,t)\hat{p}_x\Psi(x,t)\,dx \\ &= \int_a^b \Psi^*(x,t)\left[-i\hbar\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial x}\right]dx\end{aligned}$$

Ejemplo de operador no multiplicativo: $\underbrace{f(x)\hat{p}_x}_{\text{operador}} \neq \underbrace{\hat{p}_x f(x)}_{\text{función}}$

Postulado:

$$\langle A \rangle = \int_a^b \Psi^*(x,t)\hat{A}\Psi(x,t)\,dx \tag{27}$$

Por ejemplo:

$$\begin{aligned}\langle p_x \rangle &= \int_a^b \Psi^*(x,t)\hat{p}_x\Psi(x,t)\,dx \\ &= \int_a^b \Psi^*(x,t)\left[-i\hbar\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial x}\right]dx\end{aligned}$$

Cuando la función de onda $\phi(x,t)$ cuadrático integrable no está normalizada:

$$\langle A \rangle = \frac{\int_a^b \phi^*(x,t)\hat{A}\phi(x,t)\,dx}{\int_a^b |\phi(x,t)|^2 dx} \tag{28}$$

Teorema:

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 $k \neq 0$. Entonces:

$$\psi(x,t) = k\,\phi(x,t)$$

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

Toda $\phi(x,t)$ cuadrático integrable puede ser normalizada.

Ejercicio:

Sea

$$\Psi(x,t) = N\phi(x,t) \tag{29}$$

donde $\int_a^b |\phi(x,t)|^2 dx = \alpha$. Demuestra que

$$N = \sqrt{\frac{1}{\alpha}} \tag{30}$$

para que $\Psi(x,t)$ esté normalizada.

- *Estos resultados se extienden a funciones de más variables*

Ejercicios:

1. (a) Normaliza $\Psi(x,t) = e^{-Eit/\hbar} e^{-\beta x^2/2}$, donde $x \in (-\infty, \infty)$ y $\beta > 0$, (b) Encuentra $\langle x \rangle$.

   Utiliza:
$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}, \quad a > 0$$

Ejercicios:

1. (a) Normaliza $\Psi(x,t) = e^{-Eit/\hbar}e^{-\beta x^2/2}$, donde $x \in (-\infty, \infty)$ y $\beta > 0$, (b) Encuentra $\langle x \rangle$.

   Utiliza:
   $$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}, \quad a > 0$$

2. Sea $\psi(r, \theta, \phi) = Ne^{-r}$, donde $r \in [0, \infty)$, $\theta \in [0, \pi]$, $\phi \in [0, 2\pi]$ son las coordenadas esféricas. Encuentra la constante de normalización.

→ *Recuerda que el diferencial de volumen es* $dV = r^2 \mathrm{sen}\theta dr d\theta d\phi$.

Ortogonalidad

- **Funciones ortogonales**.

  Dos funciones complejas f y g son **ortogonales** si y sólo si

$$\int f^* g \, d\tau = \int g^* f \, d\tau = 0 \,. \tag{31}$$

Ortogonalidad

- **Funciones ortogonales**.

  Dos funciones complejas f y g son **ortogonales** si y sólo si

  $$\int f^* g \, d\tau = \int g^* f \, d\tau = 0 \,. \tag{31}$$

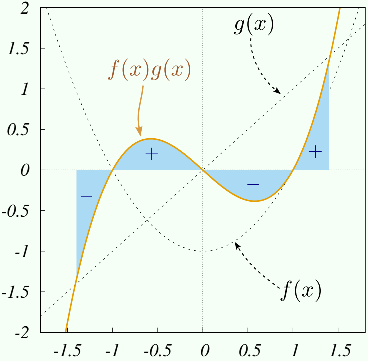
- Además, si f y g están normalizadas, se dice que las funciones son **ortonormales**.

Ejemplo:

Determina si las funciones $f(x) = x^2 - 1$ y $g(x) = x$ son ortogonales en el intervalo $x \in [-\sqrt{2}, \sqrt{2}]$.

$$\int_{-\sqrt{2}}^{\sqrt{2}} f(x)g(x)dx = \int_{-\sqrt{2}}^{\sqrt{2}} (x^2-1)\, x\, dx = \int_{-\sqrt{2}}^{\sqrt{2}} (x^3-x)dx = 0$$

Gráficamente:



El área bajo la curva de la función $f(x)\,g(x)$ se anula para $x \in [-\sqrt{2}, \sqrt{2}]$

En general, la ortogonalidad involucra una función de peso, ω.

Funciones ortonormales:

$$\int f_i^* f_j \, \omega d\tau = \delta_{ij}$$

donde

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & : \quad i = j \\ 0 & : \quad i \neq j \end{cases} \tag{32}$$

es la delta de Kronecker.

En general, la ortogonalidad involucra una función de peso, ω.

Funciones ortonormales:

$$\int f_i^* f_j \, \omega d\tau = \delta_{ij}$$

donde

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & : \quad i = j \\ 0 & : \quad i \neq j \end{cases} \tag{32}$$

es la delta de Kronecker.

Tarea:

Verifica que los siguientes pares de funciones son ortonormales (Utiliza tablas de integrales).

1. Los polinomios de Hermite $H_1(x) = 2x$, $H_3(x) = 8x^3 - 12x$, $w(x) = e^{-x^2}$, $x \in (-\infty, \infty)$.
2. Los polinomios de Laguerre $L_1(x) = -x + 1$, $L_2(x) = (x^2 - 4x + 2)/2$, $w(x) = e^{-x}$, $x \in [0, \infty)$.

Operadores Hermitianos

Sea $\hat{A}$ un operador lineal que representa a la propiedad física A:

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

$\langle A \rangle$ debe ser un número real:

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

Operadores Hermitianos

Sea $\hat{A}$ un operador lineal que representa a la propiedad física A:

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

$\langle A \rangle$ debe ser un número real:

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

Por lo tanto:

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

$\boxed{\hat{A} \text{ es un } \textbf{operador Hermitiano}}$

Ejemplo:

Sea $\psi(x)$, $x \in (-\infty, \infty)$:

- Con primeras derivadas continuas
- Cuadrático integrable
- Satisface las condiciones a la frontera:

$$\psi(-\infty) = \psi(\infty) = 0 \tag{33}$$

El promedio de $\hat{p}_x$:

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

Ejercicio:

Prueba que $\hat{p}_x$ es Hermitiano.

Ver Levine, *Quantum Chemistry* o las notas sobre *Mecánica cuántica* proporcionadas.

Definición general de operador Hermitiano:

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

$$\int f^* \hat{A} g d\tau = \int g \left(\hat{A} f\right)^* d\tau \tag{33}$$

Definición general de operador Hermitiano:

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

$$\int f^* \hat{A} g d\tau = \int g \left(\hat{A} f\right)^* d\tau \tag{33}$$

- Un operador Hermitiano también es llamado **operador autoadjunto**
- **En mecánica cuántica, una propiedad física A es representada por un operador lineal Hermitiano, $\hat{A}$**

Sean $\{\phi_i\}$ y $\{a_i\}$ funciones y valores propios del operador $\hat{\mathcal{A}}$:

$$\hat{\mathcal{A}}\,\phi_i = a_i\phi_i \tag{34}$$

Teorema:

Los valores propios de un operador Hermitiano son números reales:

$$a_i = a_i^* \tag{35}$$

Teorema:

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

Caso 1 $a_i \neq a_j$ Ausencia de degeneración.

$$\int \phi_i^* \phi_j \, d\tau = 0 \tag{36}$$

$\hookrightarrow$ *las funciones propias de $\hat{A}$ son ortogonales*

Caso 2 $a_i = a_j$ (degeneración)

- $\int \phi_i^* \phi_j \, d\tau$ no es cero necesariamente
- Aunque ϕ_i y ϕ_j pueden escogerse ortogonales (ortogonalización de Gram–Schmidt)

Completitud.

Teorema:

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

$$f = \sum_{i=0}^{\infty} k_i \, \phi_i \tag{37}$$

Cuando el conjunto $\{\phi_i\}$ es ortonormal:

$$k_j = \int \phi_j^*(x) f(x) dx \tag{38}$$

$\hookrightarrow$ k_j *en (38) es la proyección de* f *sobre* ϕ_j

$\hookrightarrow$ *Obtén este resultado*

Teorema:

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

Teorema:

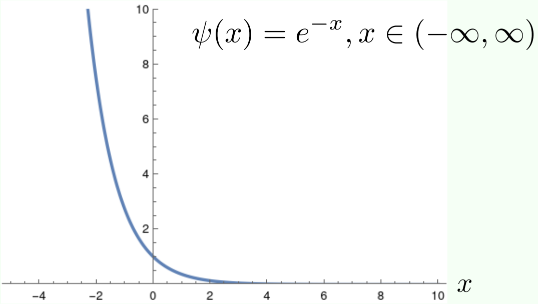
Si dos operadores lineales Hermitianos comparten un conjunto completo de funciones propias entonces conmutan.

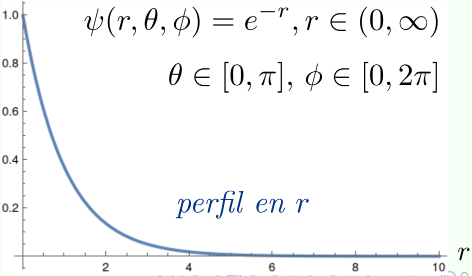
Postulados de la mecánica cuántica

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.

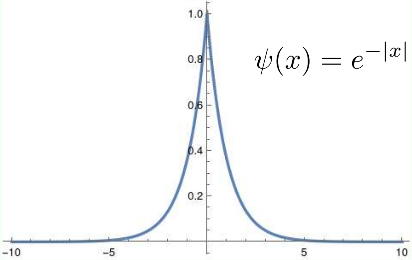
Esta función es univaluada, continua, cuadrático–integrable y con primeras derivadas continuas por secciones.

¿Cuál de las siguientes funciones es aceptable?



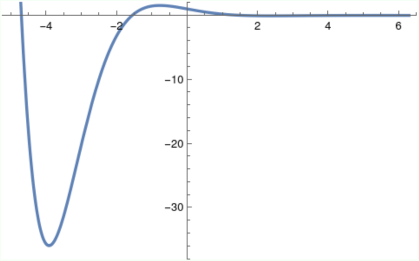


¿Cuál de las siguientes funciones es aceptable?



$$\psi(x) = e^{-|x|}, x \in (-\infty, \infty)$$

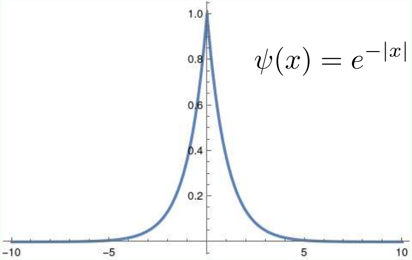
$$\psi(x) = e^{-x}\cos x, x \in (-\infty, \infty)$$



Utiliza:

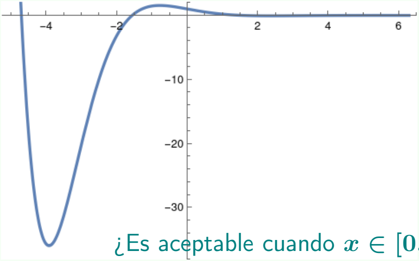
$$\int e^{-2x}\cos^2 x dx = \frac{e^{-2x}}{8}\left(\text{sen}2x - \cos 2x - 2\right)$$

¿Cuál de las siguientes funciones es aceptable?



$$\psi(x) = e^{-|x|}, x \in (-\infty, \infty)$$

$$\psi(x) = e^{-x} \cos x, x \in (-\infty, \infty)$$

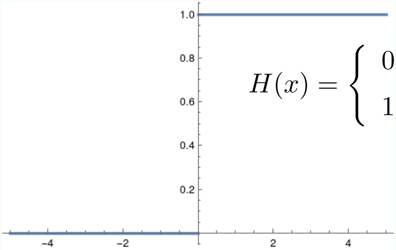


Utiliza:

$$\int e^{-2x} \cos^2 x dx = \frac{e^{-2x}}{8} (\text{sen} 2x - \cos 2x - 2)$$

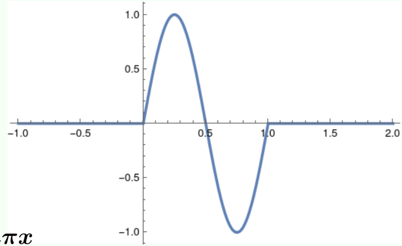
¿Es aceptable cuando $x \in [0, \infty)$?

¿Cuál de las siguientes funciones es aceptable?



$$H(x) = \begin{cases} 0 \ : \ x < 0 \\ 1 \ : \ x \geq 0 \end{cases}$$

$$\psi(x) = \begin{cases} \operatorname{sen} 2\pi x & : \ x \in [0, 1] \\ 0 & : \ x < 0 \wedge x > 1 \end{cases}$$



Utiliza:

$$\int \mathbf{sen}^2 n\pi x \, dx = \frac{x}{2} - \frac{\mathbf{sen}\, 2n\pi x}{4n\pi}$$

Postulado 2. Operadores. A cada propiedad física medible le corresponde un operador lineal Hermitiano.

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 $\boldsymbol{x}$ por el operador $\hat{\boldsymbol{x}}$ y la componente $\boldsymbol{p_x}$ del momento lineal por el operador $\hat{\boldsymbol{p}}_{\boldsymbol{x}} = -i\hbar\partial/\partial\, x$.

Ejemplos:

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

Ver:

D. A. McQuarrie & J. D. Simon,
Physical Chemistry. A Molecular Approach.
University Science Books, 1997.

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.

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.

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 $\boldsymbol{\Psi}$ es

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

$$\Downarrow$$

Interpretación estadística de $\boldsymbol{\Psi}$:

$|\boldsymbol{\Psi}|^2 \, d\boldsymbol{\tau}$ es la probabilidad de encontrar al sistema entre $\boldsymbol{\tau}$ y $\boldsymbol{\tau} + d\boldsymbol{\tau}$.

Ejemplos:

$$
\begin{aligned}
\langle x \rangle &= \int \Psi^* \, \hat{x} \Psi dx = \int \Psi^* \, x \Psi dx \\
\langle r \rangle &= \int \Psi^* \, \hat{r} \Psi d\tau = \int \Psi^* \, r \Psi d\tau \\
\langle p_x \rangle &= -i\hbar \int \Psi^* \, \frac{d\Psi}{dx} dx \\
\langle p \rangle &= -i\hbar \int \Psi^* \, \nabla \Psi d\tau \\
\langle E \rangle &= \int \Psi^* \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \Psi d\tau
\end{aligned}
$$

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.

Medición simultánea de propiedades

Las cantidades físicas $\boldsymbol{A_1}$ y $\boldsymbol{A_2}$ que corresponden a operadores que conmutan pueden ser medidas simultáneamente a cualquier precisión. En general:

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

donde

$$\begin{aligned}\boldsymbol{\sigma_{A_1}} &= \boldsymbol{\sqrt{\langle A_1^2\rangle - \langle A_1\rangle^2}}\\ \boldsymbol{\sigma_{A_2}} &= \boldsymbol{\sqrt{\langle A_2^2\rangle - \langle A_2\rangle^2}}\end{aligned}$$

Posteriormente se revisarán los postulados correspondientes al espín

Ejemplo:

Obtén la relación de incertidumbre para x y $\hat{p}_x$.

Ejemplo:

Obtén la relación de incertidumbre para $\boldsymbol{x}$ y $\hat{\boldsymbol{p}}_{\boldsymbol{x}}$.

Sea $\boldsymbol{\Psi}$ una función de onda normalizada.

Dado que $[\hat{\boldsymbol{x}}, \hat{\boldsymbol{p}}_{\boldsymbol{x}}] = \hbar \boldsymbol{i}$:

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

Además:

$$|\hbar \boldsymbol{i}|^2 = (\hbar \boldsymbol{i})(\hbar \boldsymbol{i})^* = (\hbar \boldsymbol{i})(-\hbar \boldsymbol{i}) = -\hbar^2 \boldsymbol{i}^2 = -\hbar^2(-1) = \hbar^2$$

Por lo tanto:

$$|\hbar \boldsymbol{i}| = \hbar$$

Sustituir en la relación de incertidumbre:

$$\boxed{\boldsymbol{\sigma_x \sigma_{p_x}} \geq \frac{\hbar}{\mathbf{2}} \qquad (39)}$$

$\hookrightarrow$ *Principio de incertidumbre de Heissenberg*

Superposición de estados

Sea $\hat{A}$ un operador asociado a la propiedad A con valores propios $\{a_i\}$ y funciones propias $\{g_i\}$:

$$\hat{A}g_i = a_i g_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_N)$$

donde $\{\vec{r}_i\}$ son las coordenadas de las N partículas.

Dado que el conjunto $\{g_i\}$ es completo:

$$\Psi = \sum_i c_i(t) g_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_n)$$

Si Ψ es una función de distribución de probabilidad:

$$\int \Psi^\star \Psi d\tau = 1$$

Dado que $\hat{\mathcal{A}}$ es Hermitiano, el conjunto $\{g_i\}$ es ortonormal:

$$\int g_i^\star g_j d\tau = \delta_{ij}$$

Por lo tanto:

$$\begin{aligned} \sum_i |c_i|^2 &= 1 \\ \langle A \rangle &= \sum_i |c_i|^2 a_i \end{aligned}$$

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

Los coeficientes se obtienen mediante:

$$\boldsymbol{c_i = \int g_i^\star \Psi d\tau}$$

Amplitud de probabilidad

Algunas consecuencias:

- Si un sistema se encuentra en un estado $\boldsymbol{g_i}$ que es función propia de $\boldsymbol{\hat{A}}$, al medir $\boldsymbol{A}$ con certeza se obtiene el valor $\boldsymbol{a_i}$
- Si un sistema se encuentra en un estado que no es función propia de $\boldsymbol{\hat{A}}$, al medir $\boldsymbol{A}$ el sistema evoluciona a un estado $\boldsymbol{g_i}$ y se obtiene $\boldsymbol{a_i}$ con una probabilidad dada por $\boldsymbol{|c_i|^2}$