

REPASAR LOS ANTECEDENTES DE LA MECÁNICA CUÁNTICA:

- Radiación del cuerpo negro
- Efecto fotoeléctrico
- Efecto Compton
- El átomo de Bohr
- Hipótesis de De Broglie.
- Difracción de partículas. Principio de Incertidumbre.

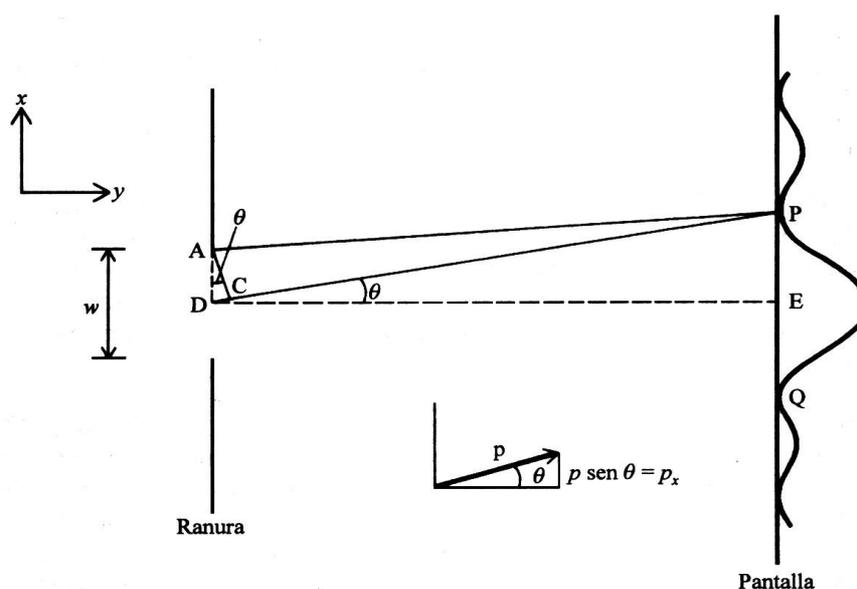
Consultar:

- Levine, I.N. "Fisicoquímica (5ª edición)" Mc Graw-Hill. Capítulo 18
- www.sc.ehu.es/sbweb/fisica/default.htm - "**Física con ordenador**". Curso interactivo de Física mediante Java applets. Universidad del País Vasco. Ver apartado de Mecánica Cuántica-Experiencias relevantes.

1. PRINCIPIOS DE LA MECANICA CUANTICA.

- Difracción.

La difracción es un fenómeno típico de las ondas, debido a los fenómenos de interferencia.



En los puntos P y Q se da interferencia destructiva. La condición de interferencia destructiva es:

$$DP - AP = CD = n\lambda/2$$

$$\text{sen } \theta = \frac{DC}{AD} = \frac{1/2 \lambda}{1/2 w} = \frac{n\lambda}{w}$$

Se obtienen resultados similares con luz o con electrones. La cantidad de electrones que llegan a un determinado punto de la pantalla está gobernada por la interferencia entre las ondas asociadas a los electrones. La intensidad de la onda resultante nos determina la probabilidad de que lleguen electrones a un punto determinado de la pantalla.

Como la intensidad de una onda es el cuadrado de su amplitud, la amplitud de la onda asociada a una partícula se denomina *amplitud de probabilidad*.



Erwin Schrödinger



Werner Heisenberg

Para explicar el comportamiento de los sistemas microscópicos, Heisenberg y Schrödinger formularon independientemente la Mecánica Cuántica. En ella se introducen una serie de *postulados*.

Postulado: “Proposición cuya verdad se admite sin pruebas y que es necesaria para servir de base en ulteriores razonamientos” (*Dic. Real Acad. 1992*).

1.1. PRIMER POSTULADO. LA FUNCIÓN DE ONDA:

El estado de un sistema está definido por una función de las coordenadas y del tiempo, Ψ (psi mayúscula) que se denomina *función de onda* o *función de estado*. Esta función contiene toda la información accesible sobre el estado del sistema.

-Ejemplo: Para una partícula: $\Psi = \Psi(x, y, z, t)$ en coordenadas cartesianas.

Para un sistema de n partículas: $\Psi = \Psi(x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n, t)$

- En general, la función Ψ puede ser compleja:

$$\Psi = f + i g, \quad \text{donde } i = \sqrt{-1}.$$

- El producto $\Psi^* \Psi$ es siempre una función real:

$$\Psi^* \Psi = |\Psi|^2 = (f + ig)(f - ig) = f^2 + g^2$$

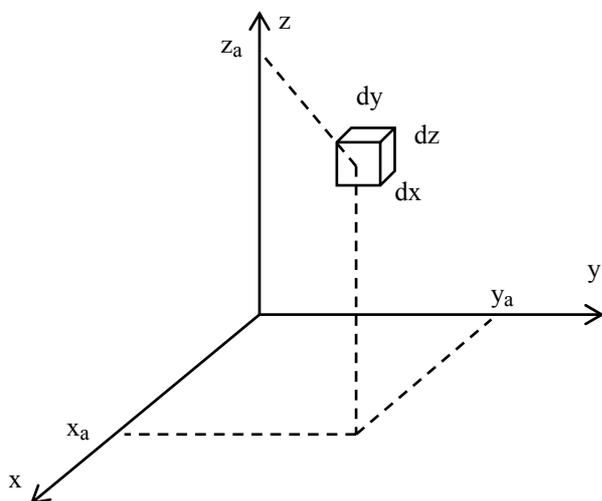
$(|\Psi|^2)^{1/2}$ es el *valor absoluto* de Ψ

Ψ^* es el *complejo conjugado* de Ψ .

-La función densidad de probabilidad:

En un experimento de difracción de electrones, la probabilidad de llegada de electrones a un punto de la pantalla viene determinada por la intensidad de la onda asociada del electrón (onda de De Broglie) en ese punto. La intensidad de la onda es el cuadrado de su amplitud.

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



Ejemplo: Para una partícula cuya función de onda es $\Psi(x,y,z,t)$, la probabilidad de encontrar la partícula en un instante t_0 en el interior de un volumen infinitesimal $d\tau = dx dy dz$ situado en las coordenadas (x_a, y_a, z_a) viene dada por:

$$|\Psi(x_a, y_a, z_a, t_0)|^2 dx dy dz$$

- Probabilidad:

Para una partícula en una sola dimensión, la probabilidad de encontrarla entre las coordenadas x_1 y x_2 será:

$$Pr(x_1 \leq x \leq x_2) = \int_{x_1}^{x_2} \Psi^* \Psi dx$$

Para tres dimensiones:

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

Para 2 partículas a y b en una dimensión:

$$Pr(x_1 \leq x_a \leq x_2; x_3 \leq x_b \leq x_4) = \int_{x_1}^{x_2} \int_{x_3}^{x_4} \Psi(x_a, x_b, t)^* \Psi(x_a, x_b, t) dx_a dx_b$$

La probabilidad de encontrar un sistema de n partículas independientes cada una de ellas en el interior de un volumen determinado vendrá dada por el producto de las probabilidades individuales de cada partícula.

Para el ejemplo anterior: 2 partículas a y b independientes:

$$\Psi(x_a, x_b, t) = \Psi(x_a, t) \cdot \Psi(x_b, t)$$

$$\begin{aligned} Pr(x_1 \leq x_a \leq x_2; x_3 \leq x_b \leq x_4) &= \int_{x_1}^{x_2} \Psi(x_a, t)^* \Psi(x_a, t) dx_a \int_{x_3}^{x_4} \Psi(x_b, t)^* \Psi(x_b, t) dx_b \\ &= Pr(x_1 \leq x_a \leq x_2) \cdot Pr(x_3 \leq x_b \leq x_4) \end{aligned}$$

Si las partículas no son independientes (interaccionan) lo anterior no se cumple y la función de onda no puede factorizarse.

- Normalización:

La probabilidad para todos los valores posibles de las coordenadas (para todo el espacio accesible) es 1:

$$Pr(-\infty < x < \infty) = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \Psi dx = 1 \quad (1 \text{ dimensión})$$

$$\int_x \int_y \int_z \Psi^*(x, y, z, t) \Psi(x, y, z, t) dx dy dz = 1 \quad (3 \text{ dimensiones})$$

En general:

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

Cuando la función Ψ cumple esta expresión se dice que Ψ está **normalizada**, y a la expresión se le llama **condición de normalización**.

Si una función de onda Ψ no está normalizada, se puede multiplicar por una constante C elegida de forma que el producto $C\Psi$ satisfaga la condición de normalización. A esto se le llama “*normalizar*” la función.

$$\int (C\Psi)^* C\Psi d\tau = |C|^2 \int \Psi^* \Psi d\tau = 1$$

de donde, despejando, se puede determinar la constante de normalización como:

$$C = \frac{1}{\sqrt{\int \Psi^* \Psi d\tau}}$$

-Ejemplo: Normalizar $\Psi = e^{-ax}$; $0 \leq x < \infty$

Resp: $C = \sqrt{2a}$

-Aceptabilidad de la función de onda:

La función de onda Ψ debe de cumplir 3 condiciones para ser físicamente **acceptable**, es decir, que pueda representar un sistema físico:

- **Unívoca**: Un único valor para cada valor de las variables independientes (la probabilidad no puede tener dos valores en las mismas coordenadas).

- **Continua**: La función Ψ y su primera derivada no deben presentar discontinuidades. (Esto viene impuesto por que la función de onda debe satisfacer la ecuación de Schrödinger, que implica las segundas derivadas).

- **De cuadrado integrable**: La integral: $\int \Psi^* \Psi d\tau$ debe tener un valor finito. (La probabilidad total no puede ser infinita.)

La aceptabilidad de la función de onda da lugar a la cuantización como veremos más adelante.

1.2. SEGUNDO POSTULADO. OBSERVABLES Y OPERADORES.

A cada observable físico del sistema le corresponde un operador lineal y hermitico.

- **Operador**: Es un símbolo que representa una operación matemática determinada que cambia una función por otra.

Ejemplos de operadores:

- Operador multiplicación por x: $\hat{x}f(x) = x \cdot f(x)$:

- Operador derivada con respecto a x: $\frac{\partial}{\partial x} (\text{sen } x) = \text{cos } x$

- Operador *laplaciana* en coordenadas cartesianas: $\nabla^2 \equiv \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$

- Propiedades de los operadores:

Suma: $(\hat{A} + \hat{B})f = \hat{A}f + \hat{B}f$

Producto: $\hat{A}\hat{B}f = \hat{A}(\hat{B}f)$

Si $\hat{A}\hat{B}f \neq \hat{B}\hat{A}f$, se dice que \hat{A} y \hat{B} no conmutan entre sí.

Si $\hat{A}\hat{B}f = \hat{B}\hat{A}f$, se dice que \hat{A} y \hat{B} conmutan entre sí.

Cuadrado: $\hat{A}^2 f = \hat{A}(\hat{A}f)$

Conmutador: $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$.

$[\hat{A}, \hat{B}]f = 0$ si \hat{A} y \hat{B} conmutan entre sí.

Operador lineal: $\hat{A}(c_1 f_1 + c_2 f_2 + \dots + c_n f_n) = \hat{A}c_1 f_1 + \hat{A}c_2 f_2 + \dots + \hat{A}c_n f_n$

Todos los operadores de la Mecánica Cuántica son lineales.

- Operadores en la Mecánica Cuántica:

Hay dos operadores básicos. Su fórmula matemática es un postulado.

Operadores posición: $\hat{x} \equiv x$; $\hat{y} \equiv y$; $\hat{z} \equiv z$.

Operadores momento: $\hat{p}_x \equiv -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$; $\hat{p}_y \equiv -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}$; $\hat{p}_z \equiv -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}$

El resto de los operadores para otros observables físicos se construyen a partir de los operadores básicos simplemente escribiendo la ecuación clásica para cada observable en función de las coordenadas y de los momentos y sustituyendo ambos por sus operadores correspondientes:

Operador energía cinética en la coordenada x:

$$E_c = \frac{1}{2}mv_x^2 = \frac{p_x^2}{2m} \qquad \hat{E}_c \equiv \frac{1}{2m} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

En tres dimensiones: $E_c = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}$

$$\hat{E}_c \equiv \frac{1}{2m} \left[\left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 + \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \right)^2 + \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \right)^2 \right] = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$$

El operador energía potencial es la multiplicación por la función que nos describe la energía potencial del sistema: $\hat{V} = V(x, y, z)$.

Ejemplo: Energía potencial de una carga q_1 en presencia de otra carga q_2 .

$$V = \frac{q_1 \cdot q_2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

El operador energía total se llama *hamiltoniano*, \hat{H} .

Para una partícula en tres dimensiones:

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

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

-Autofunciones y autovalores de un operador.

Generalmente cuando un operador actúa sobre una función el resultado es una nueva función:

$$\hat{A}f(x) = g(x)$$

Sin embargo, para cada operador existen algunas funciones tales que:

$$\hat{A}f(x) = a \cdot f(x) \quad (\text{ecuación de autovalores})$$

Esas funciones se llaman *funciones propias* o *autofunciones* del operador \hat{A} y las constantes se llaman *valores propios* o *autovalores* asociados a cada autofunción.

Comprobar si las funciones: e^{ax} ; $\text{sen } x$ son autofunciones del operador: $\frac{d}{dx}$

-Cada operador tiene un conjunto de autofunciones y autovalores.

-A cada autofunción de un operador le corresponde un único autovalor.

-Puede haber más de una autofunción de un operador con el mismo autovalor (degeneración).

-Las autofunciones y los autovalores de un operador pueden obtenerse resolviendo la ecuación de autovalores correspondiente al operador.

-Ortogonalidad de funciones:

En general, dos funciones Ψ_1 y Ψ_2 definidas en el mismo espacio son *ortogonales* entre sí si cumplen:

$$\int \Psi_1^* \Psi_2 d\tau = 0 \quad (\text{Relación de ortogonalidad})$$

donde la integral (*integral de solapamiento*) se extiende a todo el espacio accesible a dichas funciones.

Ejemplo: Determinar si $f(x)=\text{sen } x$; $g(x)=\text{cos } x$; $0 \leq x \leq 2\pi$ son ortogonales.

Se puede demostrar que dos autofunciones de un operador con diferentes autovalores son ortogonales entre sí:

$$\hat{A} \Psi_a = a \cdot \Psi_a \qquad \hat{A} \Psi_b = b \cdot \Psi_b \qquad \int \Psi_a^* \Psi_b d\tau = 0 \quad (a \neq b)$$

Si dos autofunciones de un operador tienen el mismo autovalor se pueden tomar combinaciones lineales de éstas de forma que sean ortogonales entre sí (**ortogonalización**).

El conjunto de autofunciones ψ_i de un operador es un *conjunto ortonormal* si todas las funciones están normalizadas y a la vez son ortogonales entre sí.

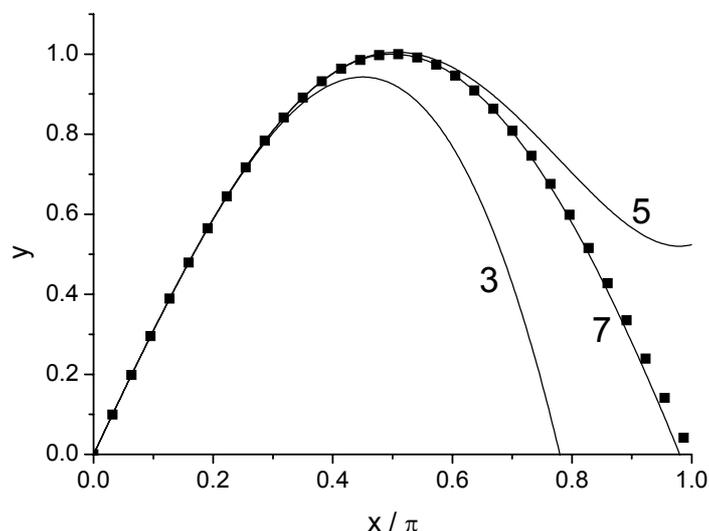
$$\int \psi_i^* \psi_j d\tau = \delta_{ij} \quad (\text{delta de Kroenecker}) \quad \begin{cases} \delta_{ij} = 0 & (i \neq j) \\ \delta_{ij} = 1 & (i = j) \end{cases}$$

-Conjuntos de funciones base:

Muchas funciones pueden escribirse como series de potencias (por ejemplo, los desarrollos en serie de McLaurin y Taylor)

Ejemplo: Expansión de McLaurin de $f(x)=\text{sen } x$.

$$\text{sen } x = x - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} - \frac{x^7}{7!} + \frac{x^9}{9!} \dots$$



La expansión de funciones en series de potencias es sólo un caso particular.

En general una función Ψ puede expandirse como una combinación lineal de un conjunto ortonormal de autofunciones de un operador $\{\psi_i\}$ (a este conjunto se le llama **conjunto completo**).

$$\Psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + c_3\psi_3 + \dots + c_i\psi_i + \dots = \sum_i c_i\psi_i$$

donde cada ψ_i es una de las **autofunciones** y los c_i son los coeficientes de la combinación lineal. A esto se le llama **principio de superposición**.

Si ψ_i son las autofunciones de un operador, ortogonales entre sí y normalizadas, multiplicando la expresión anterior por ψ_j^* (complejo conjugado de la autofunción j) e integrando:

$$\int \psi_j^* \Psi d\tau = \int \psi_j^* \left(\sum_i c_i \psi_i \right) d\tau = \sum_i c_i \int \psi_j^* \psi_i d\tau = \sum_i c_i \delta_{ij} = c_j$$

(δ_{ij} excepto para $i=j$)

Así se puede calcular cada coeficiente c_j de la combinación lineal.

Ejemplo: Expansión en series de Fourier de $f(x) = x$, $(-\pi \leq x \leq \pi)$

Las funciones del *conjunto completo* (normalizadas y ortogonales entre sí) son:

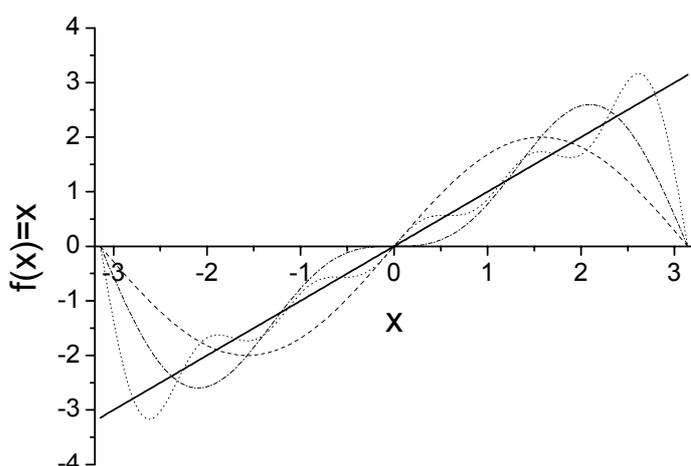
$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cos nx \quad (n = 0) \quad \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos nx \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad \frac{1}{\sqrt{\pi}} \operatorname{sen} nx \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

(Son autofunciones del operador d^2/dx^2)

- Coeficientes de $\cos nx$:
$$a_n = \int_{-\pi}^{\pi} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos nx \cdot x \, dx = 0$$

- Coeficientes de $\operatorname{sen} nx$:
$$b_n = \int_{-\pi}^{\pi} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \operatorname{sen} nx \cdot x \, dx = \begin{cases} \frac{2\sqrt{\pi}}{n} & n = 1, 3, 5, \dots \\ -\frac{2\sqrt{\pi}}{n} & n = 2, 4, 6, \dots \end{cases}$$

Expansión:
$$f(x) = x = \frac{2}{1} \operatorname{sen} x - \frac{2}{2} \operatorname{sen} 2x + \frac{2}{3} \operatorname{sen} 3x - \frac{2}{4} \operatorname{sen} 4x + \dots$$



En el límite de infinitos términos (usar todo el conjunto completo de funciones) la función se describe exactamente.

Utilizando un conjunto completo de autofunciones de un operador podemos describir cualquier función definida en el mismo espacio.

1.3. TERCER POSTULADO. VALOR MEDIO DE UN OBSERVABLE.

Para un sistema cuya función de onda es Ψ , el valor medio o valor de expectación de un observable físico A , al que le corresponde un operador \hat{A} es:

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

Si la función de onda está normalizada:

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

Este valor medio puede tener dos interpretaciones diferentes:

-El valor medio de un número muy elevado de medidas del observable físico A sobre un único sistema en el estado Ψ .

-Una medida del observable sobre un número muy grande de sistemas idénticos que están en el mismo estado definido por Ψ antes de la medida.

Si la función de onda del sistema es una de las autofunciones del operador \hat{A} , ψ_a :

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

El valor medio es el autovalor a correspondiente a la autofunción ψ_a .

Si en cambio la función de onda no es autofunción de \hat{A} , expresamos Ψ como superposición de las autofunciones ψ_i del operador \hat{A} :

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \int \left(\sum_j c_j \psi_j \right)^* \hat{A} \sum_i c_i \psi_i d\tau = \int \left(\sum_j c_j \psi_j \right)^* \sum_i c_i a_i \psi_i d\tau = \\ &= \sum_j \sum_i c_j^* c_i a_i \int \psi_j^* \psi_i d\tau = \sum_j \sum_i c_j^* c_i a_i \delta_{ji} = \sum_i |c_i|^2 a_i \end{aligned}$$

El valor medio es un promedio sobre los autovalores del operador \hat{A} ponderado por el cuadrado del coeficiente, c_i , de la superposición.

Consecuencias:

-Si pudiéramos hacer una única medida del observable A sobre un único sistema, el resultado sería siempre uno de los autovalores del operador \hat{A} .

-La probabilidad de encontrar uno de los autovalores, a_i , en cada medida viene dada por $|c_i|^2$.

-Ejemplo: El valor medio del observable *notas de un examen*, E :

$$\langle E \rangle = \sum_i f(E_i) \cdot E_i$$

donde E_i es cada nota posible y $f(E_i)$ es la población de alumnos con cada nota.

La relación con la ecuación del valor medio de un observable se aprecia si se sustituye la suma por la integral, la población por la función de onda al cuadrado (probabilidad) y el observable por el operador correspondiente.

1.4. CUARTO POSTULADO. LA ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER.

La función de onda de un sistema mecanocuántico, Ψ , debe satisfacer la ecuación diferencial:

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

Ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo.

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

Justificación: Supongamos una partícula que se mueve libremente en la coordenada x . Según De Broglie esta partícula tendrá asociada una onda cuya función se puede representar por la ecuación de una onda plana monodimensional:

$$\Psi = A \left[\cos 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - vt \right) + i \operatorname{sen} 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - vt \right) \right] = A e^{i 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - vt \right)}$$

donde A es la amplitud máxima de la onda, λ es la longitud de onda y ν es la frecuencia. (Se ha usado la fórmula de Euler: $e^{i\alpha} = \cos \alpha + i \operatorname{sen} \alpha$)

Según De Broglie: $\lambda = h / p_x$ y además $E = h \nu$.

Si derivamos 2 veces la función Ψ con respecto a x y una vez con respecto a t , se cumple que:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x} = i \frac{2\pi}{\lambda} \Psi \quad ; \quad \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = \left(i \frac{2\pi}{\lambda} \right)^2 \Psi = - \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^2 \Psi = - \frac{p_x^2}{\hbar^2} \Psi = - \frac{2mE}{\hbar^2} \Psi$$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -i 2\pi \nu \Psi = -i \frac{E}{\hbar} \Psi$$

Despejando $E\Psi$ en ambas expresiones e igualando:

$$- \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = \hat{H} \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

Ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo para una partícula que se mueve libremente en una dimensión.

En el lado izquierdo de la ecuación reconocemos el operador hamiltoniano de una partícula libre.

En general los sistemas mecanocuánticos están sometidos a fuerzas y por tanto la función energía potencial, $V(x,y,z,t)$ es distinta de cero y estará incluida en el operador hamiltoniano.

Schrödinger postuló que todos los sistemas mecanocuánticos, y no sólo una partícula libre, satisfacen esta ecuación diferencial. Para una partícula en 3 dimensiones:

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

Esta ecuación es el análogo mecanocuántico de la ecuación de Newton. Por tanto, integrándola con respecto al tiempo permite predecir el estado futuro $\Psi(x,y,z,t)$ de un sistema si conocemos el estado mecanocuántico inicial, $\Psi(x_0, y_0, z_0, t_0)$. Como vemos, nuestro conocimiento del sistema en cualquier instante se reduce a la función de onda.

- Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. Separación de variables.

En muchos sistemas, tales como átomos o moléculas aislados, las fuerzas que actúan sobre las partículas que los forman dependen sólo de sus coordenadas y no dependen del tiempo. Por tanto, la energía potencial es sólo función de las coordenadas: $V=V(x_i, y_i, z_i)$.

Supongamos una única partícula en una dimensión en el seno de un *campo de fuerzas estacionario*, de forma que $V=V(x)$:

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

Vemos que los operadores que actúan sobre Ψ a cada lado de la ecuación dependen bien de las coordenadas (x) o bien del tiempo (t). En este caso particular la ecuación diferencial puede separarse en variables. En estos casos se puede proponer una solución a la ecuación diferencial de la forma: $\Psi(x,t)=\psi(x)\cdot f(t)$.

Según esto:

$$\hat{H}\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 (f(t)\cdot\psi(x))}{\partial x^2} + V(x)f(t)\cdot\psi(x) = f(t) \cdot \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + V(x)\psi(x) \right] = f(t)\hat{H}\psi(x)$$

$$i\hbar \frac{\partial (f(t)\cdot\psi(x))}{\partial t} = \psi(x) \cdot i\hbar \frac{\partial f(t)}{\partial t}$$

Igualando y separando variables a ambos lados de la ecuación:

$$\frac{\hat{H}\psi(x)}{\psi(x)} = \frac{i\hbar}{f(t)} \frac{\partial f(t)}{\partial t}$$

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

$$(1) \frac{i\hbar}{f(t)} \frac{df(t)}{dt} = E \qquad (2) \frac{\hat{H}\psi(x)}{\psi(x)} = E$$

La ecuación (1) es una ecuación diferencial ordinaria que al integrarla nos da:

$$f(t) = A e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \qquad \text{donde } A \text{ es una constante.}$$

La ecuación (2) se puede escribir:

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

Esta es la **ecuación de Schrödinger independiente del tiempo** para una partícula en una dimensión.

Puede apreciarse que ésta es una *ecuación de autovalores para operador hamiltoniano* correspondiente a la energía total del sistema.

Resolviéndola se conocerá el conjunto de las autofunciones, ψ_i , y autovalores, E_i , del operador hamiltoniano, \hat{H} .

Así se obtiene que:

$$\Psi_i(x, t) = \psi_i(x) e^{-\frac{iE_i t}{\hbar}},$$

donde la constante A se ha incluido en $\psi_i(x)$.

En general, para n partículas en tres dimensiones:

$$\Psi_i(x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n, t) = \psi_i(x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n) e^{-\frac{iE_i t}{\hbar}}$$

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

Para cada estado estacionario definido de un sistema por cada una de las autofunciones del hamiltoniano, $\psi_i(x,y,z)$, se cumple:

- 1) La energía E_i es constante e igual a un valor preciso.
- 2) La función densidad de probabilidad es sólo función de las coordenadas y no del tiempo:

$$|\Psi_i|^2 = \Psi_i^* \Psi_i = \psi_i^* \cdot e^{\frac{iE_i t}{\hbar}} \psi_i \cdot e^{-\frac{iE_i t}{\hbar}} = \psi_i^* \cdot \psi_i = |\psi_i|^2$$

Cada autofunción $\psi_i(x,y,z)$ describe un estado posible del sistema.

-Estados propios de un operador.

Si la función de estado ψ_i de un sistema es función propia del operador \hat{A} correspondiente a un observable A , y el valor propio es a_i , una medida de dicho observable siempre dará como resultado en valor a_i .

-Ejemplo: Si para sistema en el estado estacionario ψ_i que cumple que $\hat{H}\psi_i = E_i\psi_i$, calculamos el valor medio de la energía:

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

Igualmente podemos calcular el valor medio del cuadrado de la energía, $\langle E^2 \rangle$:

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

La desviación estándar o incertidumbre en la energía es:

$$\Delta E = \sqrt{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2} = 0.$$

Para un estado del sistema cuya función de estado ψ_i es una función propia o autofunción del operador hamiltoniano del sistema, una medida de la energía siempre dará un valor único y preciso e igual a E_i . Este valor viene determinado por la ecuación de Schrödinger.

- Principio de incertidumbre.

Si un estado del sistema tiene una función de estado ψ_i que es función propia a la vez de dos operadores distintos \hat{A} y \hat{B} :

$$\hat{A}\psi_i = a_i\psi_i \quad \hat{B}\psi_i = b_i\psi_i$$

Si calculamos el conmutador $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$ operando sobre ψ_i :

$$\begin{aligned} [\hat{A}, \hat{B}]\psi_i &= \hat{A}(\hat{B}\psi_i) - \hat{B}(\hat{A}\psi_i) = \hat{A}(b_i\psi_i) - \hat{B}(a_i\psi_i) \\ &= b_i\hat{A}\psi_i - a_i\hat{B}\psi_i = b_ia_i\psi_i - a_ib_i\psi_i = 0 \end{aligned}$$

Por tanto, \hat{A} y \hat{B} conmutan entre sí.

Si para un sistema determinado dos operadores \hat{A} y \hat{B} conmutan entre sí, los observables correspondientes pueden medirse simultáneamente de forma precisa. En caso contrario, es imposible obtener valores precisos de forma simultánea para los dos observables.

Esta es la base matemática del *principio de incertidumbre*.

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

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

- Degeneración:

Cada estado estacionario de un sistema viene descrito por una función de onda, ψ_i . A cada estado ψ_i le corresponde un valor de energía, E_i .

- Si para un valor o *nivel de energía*, E_i , hay un único estado ψ_i , se dice que el nivel de energía es *no degenerado*.

- Si para un valor o nivel de energía, E_i , hay más de un estado ψ_i , se dice que el nivel de energía es *degenerado* (doblemente degenerado, triplemente degenerado, etc.). El número de estados pertenecientes al mismo nivel de energía es el *grado de degeneración* de ese nivel. También se dice que los estados pertenecientes al mismo nivel de energía *son estados degenerados*.

La degeneración se puede aplicar a cualquier observable.

- Combinaciones lineales de funciones de onda de niveles degenerados:

Los estados estacionarios correspondientes a niveles de energía degenerados, pueden describirse bien por las funciones de onda ψ_i (autofunciones del Hamiltoniano) o bien por combinaciones lineales de éstas funciones de onda.

Ejemplo: Nivel de energía triplemente degenerado.

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

Se puede construir una función de onda, ϕ_1 , combinación lineal de ψ_1 , ψ_2 y ψ_3 :

$$\phi_1 = c_{11}\psi_1 + c_{12}\psi_2 + c_{13}\psi_3$$

Como \hat{H} es un operador lineal:

$$\hat{H}\phi_1 = c_{11}\hat{H}\psi_1 + c_{12}\hat{H}\psi_2 + c_{13}\hat{H}\psi_3 = c_{11}E\psi_1 + c_{12}E\psi_2 + c_{13}E\psi_3 = E\phi_1$$

Por tanto, ϕ_1 es también autofunción de \hat{H} .

Igualmente podemos construir, ϕ_2 y ϕ_3 :

$$\phi_2 = c_{21}\psi_1 + c_{22}\psi_2 + c_{23}\psi_3 \quad \phi_3 = c_{31}\psi_1 + c_{32}\psi_2 + c_{33}\psi_3$$

Las tres combinaciones lineales deben ser linealmente independientes, es decir, cada función no se puede expresar como combinación lineal de las otras.

Ej: Si $c_1\phi_2 + c_2\phi_1 + c_3\phi_3 = 0$ no son linealmente independientes.

En estados degenerados, cualquier conjunto de combinaciones lineales que sean linealmente independientes son una descripción adecuada de esos estados del sistema. (ejemplo: orbitales híbridos)

CONCEPTOS IMPORTANTES DE ESTE TEMA:

- Concepto de función de onda.
- Concepto de la función densidad de probabilidad.
- Cómo calcular la probabilidad de encontrar un sistema en una región del espacio.
- Normalización de una función de onda y su significado.
- Cómo distinguir si una función es aceptable o no como función de onda.
- Operador de un observable físico. Cómo se deduce.
- Conmutador de dos operadores y su relación con el principio de incertidumbre.
- Qué son funciones ortogonales entre sí.
- Qué son autofunciones y autovalores de un operador.
- Qué es una ecuación de autovalores.
- Principio de superposición.
- Qué es el valor medio de un observable físico. Cómo se calcula a partir de la función de onda del sistema.
- Qué es la ecuación de Schrödinger.
- Qué es el operador hamiltoniano de un sistema. Deducción.
- A qué casos se aplica la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo.
- Que son estados estacionarios de un sistema.
- Por qué ocurre la cuantización de la energía.
- Que son estados degenerados.