

Teoría cuántica:

Los postulados de la mecánica cuántica.

Postulados de la mecánica cuántica

Postulado 1: La función de onda.

Para todo sistema aislado de N partículas existe una función de las coordenadas q_i y el tiempo t , tal que contiene toda la información del estado del sistema, incluyendo cualquier incertidumbre inherente. Estas funciones se denominan funciones de onda o funciones de estado.

$$\Psi(q_1, q_2, \dots, q_n, t)$$

Si la función de onda no depende explícitamente del tiempo, se dice que el sistema se encuentra en un estado estacionario.

En general la función de onda es de variables reales y naturaleza compleja, o sea, incluye términos imaginarios. La parte imaginaria es necesaria para describir efectos de interferencia y algunas propiedades importantes como por ejemplo el momento lineal y angular.

Como consecuencia del principio de incertidumbre, la función de onda debe interpretarse en términos estadísticos. O sea, permite estimar la probabilidad de que un sistema cuántico se encuentre en una región particular del espacio en un instante determinado.

Ψ es una medida de la existencia del sistema. Si $\Psi = 0$, el sistema no existe. Si $\Psi \neq 0$, hay una región del espacio donde el sistema puede ser encontrado.

Postulados de la mecánica cuántica

Postulado 1: La función de onda.

Dado su carácter complejo, Ψ no puede ser la representación de una probabilidad real. En otras palabras, no podemos dar una interpretación física del comportamiento de sistemas reales basados en una función con componentes imaginarias.

Para ello se define la función de distribución de probabilidad o densidad de probabilidad.

$$|\Psi|^2 = \Psi(q_1, q_2, \dots, q_n, t) \Psi^*(q_1, q_2, \dots, q_n, t) \quad \text{Con ella obtenemos una probabilidad real.}$$

Cuando se trata de partículas cargadas, esta función representa la distribución espacial de carga, que será una “nube” de carga continua cuya densidad viene dada por $|\Psi|^2$ y tendrá mayores valores en las regiones del espacio donde la partícula cargada (el electrón, por ejemplo) se encuentre la mayor parte del tiempo (o sea la mayor fracción de las veces que se realice la medición).

Recordemos que q_i es la representación simplificada de las coordenadas de cada partícula.

Considerando solamente las coordenadas espaciales: $q_i = f(x_i, y_i, z_i)$

Entonces la expresión anterior representa la probabilidad de que, a un tiempo $t + dt$, la partícula **1** se encuentre en el elemento de volumen $q_1 + dq_1$, la partícula **2** en $q_2 + dq_2$, ..., y la partícula **n** en $q_n + dq_n$.

Postulados de la mecánica cuántica

Postulado 1: La función de onda.

Notación de Dirac (bra-ket)

Es una notación muy útil para el planteamiento de integrales. Los vectores que describen a los estados mecánico-cuánticos A, B, C, \dots se denominan vectores ket y se escriben como: $|A\rangle, |B\rangle, |C\rangle, \dots$

Matemáticamente, para cualquier conjunto de vectores ket, puede plantearse el conjunto de vectores duales, llamados bra: $\langle A|, \langle B|, \langle C|, \dots$

Los vectores bra representan el traspuesto complejo-conjugado de los vectores ket.

El producto escalar de un vector bra $\langle A|$ y un vector ket $|B\rangle$ se escribe como $\langle A|B\rangle$

$$\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_i^* \Psi_j d\tau$$

Postulados de la mecánica cuántica

Postulado 1: La función de onda.

Normalización de la función de onda

Las funciones de onda que representan estados de un sistema tienen que estar normalizadas, ya que la partícula tiene que encontrarse, necesariamente, en alguna región del espacio.

Sea una función de onda, Ψ , no normalizada: $\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = Q$ donde Q es un número finito.

Para normalizar a Ψ , definiremos una función Ψ' , tal que: $\Psi' = N\Psi$ y $\langle \Psi' | \Psi' \rangle = 1$

$$\langle N\Psi | N\Psi \rangle = N^2 \langle \Psi | \Psi \rangle = 1$$

$$N^2 Q = 1 \quad \rightarrow \quad N = Q^{-1/2} \quad (\text{por convenio se toma la raíz positiva})$$

La función normalizada entonces será: $\Psi' = Q^{-1/2} \Psi$

Considerando a Ψ como una magnitud vectorial, al multiplicarla por una constante no se altera su dirección, de modo que Ψ y Ψ' representan el mismo estado.

O sea que para normalizar una función basta dividirla por su norma.

Postulados de la mecánica cuántica

Postulado 1: La función de onda.

Ortogonalidad de la función de onda

Las funciones de onda son ortogonales si en un intervalo dado cumplen con: $\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = 0$

En ese caso, Ψ_i y Ψ_j definen probabilidades excluyentes.

En un tratamiento vectorial de las funciones de onda, el número de vectores linealmente independientes determina la dimensión del espacio vectorial (dos vectores para un espacio bidimensional, tres para uno tridimensional, etc.). Cualquier otro vector del espacio se puede formar por combinación lineal de estos vectores, a los que se les llama vectores base y son ortogonales entre sí.

Las funciones de onda soluciones de las ecuaciones que describen a los sistemas mecánico cuánticos son conjuntos ortonormales que cumplen con:

$$\langle \Psi_n | \Psi_m \rangle = \left\{ \int_a^b \Psi_n^* \Psi_m d\tau \right\} = \delta_{nm} \quad \delta_{nm} = \begin{cases} 1 & \text{si } n = m \\ 0 & \text{si } n \neq m \end{cases}$$

Ejercicios: La función de onda

Ejemplo desarrollado 8.3 Interpretación de la función de onda

Veremos en el Capítulo 12 que la función de onda de un electrón en el estado de menor energía en un átomo de hidrógeno es proporcional a e^{-r/a_0} , donde a_0 es una constante y r es la distancia desde el núcleo. (Nótese que esta función de onda depende solamente de esta distancia y no de la posición angular relativa al núcleo.) Calcule las probabilidades relativas de encontrar el electrón dentro de una región de volumen $1,0 \text{ pm}^3$, que es pequeña aun a escala atómica, localizada (a) en el núcleo, (b) a una distancia a_0 del núcleo.

Método La región de interés es tan pequeña a escala atómica que podemos ignorar la variación de ψ en su interior y escribir la probabilidad P , de forma proporcional a la densidad de probabilidad (ψ^2 ; nótese que ψ es real) evaluada en el punto de interés y multiplicada por el volumen de interés, δV . Esto es, $P \propto \psi^2 \delta V$, con $\psi^2 \propto e^{-2r/a_0}$.

Respuesta En cada caso $\delta V = 1,0 \text{ pm}^3$. (a) En el núcleo, $r = 0$, entonces

$$P \propto e^0 \times (1,0 \text{ pm}^3) = (1,0) \times (1,0 \text{ pm}^3)$$

(b) A la distancia $r = a_0$ en cualquier dirección arbitraria,

$$P \propto e^{-2} \times (1,0 \text{ pm}^3) = (0,14) \times (1,0 \text{ pm}^3)$$

Por lo tanto, la razón de probabilidades es $1,0/0,14 = 7,1$. Observe que es más probable (por un factor 7) que un electrón se encuentre en el núcleo que en un elemento de volumen del mismo tamaño ubicado a una distancia a_0 del núcleo. El electrón, de carga negativa, es atraído hacia el núcleo, de carga positiva y, por lo tanto, es probable encontrarlo cerca de él.

Ejercicio 1

La función de onda del electrón en su estado de menor energía en el ión He^+ es proporcional a e^{-2r/a_0} . Repita el cálculo para este ión.

Ejercicios: La función de onda

Normalice la función de onda utilizada para el átomo de hidrógeno en el Ejemplo desarrollado 8.3.

Método Necesitamos hallar el factor N que garantice que la integral en la ec. 8.17c sea igual a 1. Dado que el sistema tiene simetría esférica, es más conveniente utilizar coordenadas esféricas y resolver las integrales especificadas en la ec. 8.17d. Observe que los límites de integración en la primera integral corresponden a r , los segundos a θ y los de la tercera a ϕ . Una integral muy utilizada para cálculos en funciones de onda atómicas es

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$$

donde $n!$ es el factorial de: $n! = n(n-1)(n-2) \dots 1$.

Respuesta La integración requerida es el producto de tres factores:

$$\int \psi^* \psi d\tau = N^2 \int_0^{\infty} \overbrace{r^2 e^{-2r/a_0}}^{\frac{1}{4}a_0^3} dr \int_0^{\pi} \overbrace{\sin \theta}^2 d\theta \int_0^{2\pi} \overbrace{d\phi}^{2\pi} = \pi a_0^3 N^2$$

Entonces, para que esta integral sea igual a 1, debemos establecer

$$N = \left(\frac{1}{\pi a_0^3} \right)^{1/2}$$

y la función de onda normalizada es

$$\psi = \left(\frac{1}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} e^{-r/a_0}$$

Observe que, dado que a_0 es una longitud, las dimensiones de ψ son $1/\text{longitud}^{3/2}$ y por lo tanto las de ψ^2 son $1/\text{longitud}^3$ (por ejemplo, $1/\text{m}^3$), como corresponde a una densidad de probabilidad.

Si se repite el Ejemplo 8.3, podemos obtener las verdaderas probabilidades de encontrar el electrón en el elemento de volumen de cada posición y no sus valores relativos. Con el valor dado (de la Sección 10.1) de $a_0 = 52,9$ pm, los resultados son (a) $2,2 \times 10^{-6}$, correspondiente a una posibilidad en 500 000 de encontrar el electrón en un volumen de prueba y (b) $2,9 \times 10^{-7}$, correspondiente a 1 posibilidad en 3,4 millones.

Ejercicio 2

Normalice la función de onda del electrón en su estado de menor energía en el ión He^+ , que es proporcional a e^{-2r/a_0} .

Ejercicios: La función de onda

Ejemplo 8.2 Verificación de la ortogonalidad

Las funciones de onda $\sin x$ y $\sin 2x$ son autofunciones del operador hermítico d^2/dx^2 , con autovalores -1 y -4 , respectivamente. Para verificar que ambas funciones de onda son ortogonales entre sí, integramos el producto $(\sin x)(\sin 2x)$ sobre todo el espacio. Aprovechamos la periodicidad de ambas funciones y calculamos la integral en el intervalo entre $x = 0$ y $x = 2\pi$. Si probamos que la integral es cero en ese intervalo, habremos probado que es cero sobre todo el espacio (Fig. 8.29). Para este cálculo es útil la integral

$$\int \sin ax \sin bx \, dx = \frac{\sin(a-b)x}{2(a-b)} - \frac{\sin(a+b)x}{2(a+b)} + \text{constante}, \quad \text{si } a^2 \neq b^2$$

Se sigue que, para $a = 1$ y $b = 2$, y dado que $\sin 0 = 0$, $\sin 2\pi = 0$, y $\sin 6\pi = 0$,

$$\int_0^{2\pi} (\sin x)(\sin 2x) \, dx = 0$$

y las dos funciones son mutuamente ortogonales.

Ejercicio 3

Verifique que las funciones $\sin(x)$ y $\sin(3x)$ son mutuamente ortogonales.

Postulados de la mecánica cuántica

Postulado 2: Operadores como representación de variables dinámicas.

A cada variable dinámica L le corresponde un operador \hat{L} lineal y hermítico.

Deben ser lineales para que cumplan con el principio de superposición de los estados, y como nos interesan las magnitudes observables, que son reales, dichos operadores deben ser además hermíticos.

Las reglas para obtener dichos operadores son:

(a) Si L es una de las coordenadas q_i , el operador es la multiplicación por dicha coordenada.

$$\hat{x} \rightarrow x \quad \hat{y} \rightarrow y \quad \hat{z} \rightarrow z$$

(b) Si L es uno de los momentos p_i el operador es: $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_i}$ donde p_i y q_i son variables conjugadas

$$\hat{p}_x \equiv \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \quad \hat{p}_y \equiv \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y} \quad \hat{p}_z \equiv \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z}$$

Postulados de la mecánica cuántica

Postulado 2: Operadores como representación de variables dinámicas.

(c) Momento lineal total:

$$\vec{p} \equiv i\vec{p}_x + j\vec{p}_y + k\vec{p}_z$$

$$\hat{p}_x \equiv i\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\right) + j\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial y}\right) + k\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial z}\right)$$

$$\vec{p} \equiv \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}_i \quad (\vec{\nabla}_i: \text{operador nabla})$$

(d) Energía cinética:

$$T = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{(mv)^2}{2m} = \frac{p^2}{2m}$$

$$\hat{T} = \frac{1}{2m}\left(\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}_i\right)^2 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2$$

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad \leftarrow \text{operador Laplaciano}$$

(e) Energía potencial:

$$V(q_i) \rightarrow \hat{V}(\hat{q}_i)$$

(f) Energía total:

$$E = T + V$$

$$\hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + V_{(x,y,z)} \quad \leftarrow \text{operador Hamiltoniano}$$

Postulados de la mecánica cuántica

Momento angular

Postulado 2: Operadores como representación de variables dinámicas.

El momento angular es una variable dinámica de mucha importancia para caracterizar el movimiento de estados atómicos y moleculares.

Tratamiento clásico:

$$\vec{M} = \vec{r} \times \vec{p}$$

En coordenadas cartesianas y tomando (0,0,0) como origen:

$$\vec{M} = M_x \vec{i} + M_y \vec{j} + M_z \vec{k}$$

$$\vec{r} = x\vec{i} + y\vec{j} + z\vec{k}$$

$$\vec{p} = p_x \vec{i} + p_y \vec{j} + p_z \vec{k}$$

$$\vec{M} = \vec{r} \times \vec{p} = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix}$$

$$\vec{M} = (yp_z - zp_y)\vec{i} + (zp_x - xp_z)\vec{j} + (xp_y - yp_x)\vec{k}$$

$$\vec{M}_x = (yp_z - zp_y)\vec{i}$$

$$\vec{M}_y = (zp_x - xp_z)\vec{j}$$

$$\vec{M}_z = (xp_y - yp_x)\vec{k}$$

Cuadrado:

$$\vec{M} = \vec{M} \cdot \vec{M} = M_x^2 + M_y^2 + M_z^2$$

Magnitud:

$$|\vec{M}| = (M_x^2 + M_y^2 + M_z^2)^{1/2}$$

Postulados de la mecánica cuántica

Momento angular

Postulado 2: Operadores como representación de variables dinámicas.

Operadores mecánico-cuánticos:

En coordenadas cartesianas:

$$\widehat{M}_x = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$$

$$\widehat{M}_y = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

$$\widehat{M}_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$



$$\vec{M}_x = (yp_z - zp_y)\vec{i}$$

$$\vec{M}_y = (zp_x - xp_z)\vec{j}$$

$$\vec{M}_z = (xp_y - yp_x)\vec{k}$$

$$\widehat{p}_x \equiv \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$$

$$\widehat{p}_y \equiv \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y}$$

$$\widehat{p}_z \equiv \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z}$$

$$\vee \quad \widehat{M}^2 = \widehat{M}_x + \widehat{M}_y + \widehat{M}_z$$

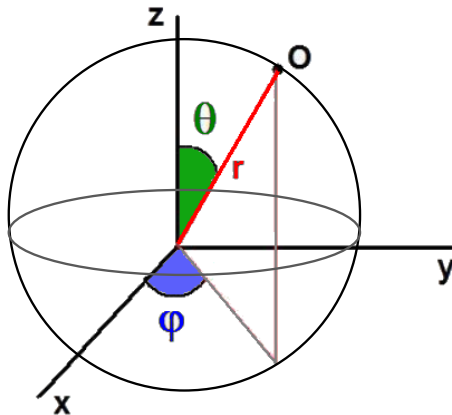
Postulados de la mecánica cuántica

Momento angular

Postulado 2: Operadores como representación de variables dinámicas.

Operadores mecánico-cuánticos:

En coordenadas esféricas:



$$\begin{aligned} z &= r \cos \theta \\ y &= r \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \varphi \\ x &= r \operatorname{sen} \theta \cos \varphi \\ 0 &\leq r \leq \infty \\ 0 &\leq \theta \leq \pi \\ 0 &\leq \varphi \leq 2\pi \end{aligned}$$

Y considerando las siguientes transformaciones:

$$\frac{\partial}{\partial q_i} = \frac{\partial r}{\partial q_i} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial q_i} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \varphi}{\partial q_i} \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

$$\begin{aligned} \widehat{M}_x &= -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) & \widehat{M}_y &= -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ \widehat{M}_z &= -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) & \widehat{M}^2 &= \widehat{M}_x + \widehat{M}_y + \widehat{M}_z \end{aligned}$$

$$\widehat{M}_x = -i\hbar \left(-\operatorname{sen} \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$$

$$\widehat{M}_y = -i\hbar \left(-\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \operatorname{sen} \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$$

$$\widehat{M}_z = -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$$

$$\widehat{M}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\operatorname{sen} \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \operatorname{sen} \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\operatorname{sen}^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right)$$

Postulados de la mecánica cuántica

Momento angular

Postulado 2: Operadores como representación de variables dinámicas.

Los operadores correspondientes a dos componentes del momento angular no conmutan.

El operador correspondiente al cuadrado del momento angular conmuta con cualquiera de sus componentes

Tarea: Demostrar ambas cosas, usando la componente z.

Consecuencias:

- Para una micropartícula es posible conocer simultáneamente y con precisión arbitraria el cuadrado del momento angular y cualquiera de sus componentes, pero esto no es posible para dos componentes.
- Si el momento angular orbital de una partícula está indeterminado, el concepto de órbita de un electrón en un átomo carece de sentido.

Postulados de la mecánica cuántica

Momento angular

Postulado 2: Operadores como representación de variables dinámicas.

Como los operadores de M^2 y M_z conmutan, se cumple que:
$$\left[\widehat{M}^2 - \widehat{M}_z \right] = 0$$

Y existe un conjunto de funciones que son autofunciones de ambos: $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$

$$\widehat{M}^2 Y_{l,m}(\theta, \varphi) = k_l Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

$$\widehat{M}_z Y_{l,m}(\theta, \varphi) = k_m Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

Resolviendo estas ecuaciones para $Y_{l,m}(\theta, \varphi) \neq 0$ encontramos las autofunciones y autovalores siguientes:

$$Y_{l,m}(\theta, \varphi) = \Theta(\theta)\Phi(\varphi)$$

$$k_l = l(l+1)\hbar^2$$

$$k_m = m\hbar$$

- El parámetro l cuantifica los valores del cuadrado del momento angular
- El parámetro m cuantifica los valores de la componente del momento angular

Los valores de l y m son:

$$l \geq m$$

$$l = 0, 1, 2, \dots$$

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$











Postulados de la mecánica cuántica

Momento angular

Postulado 2: Operadores como representación de variables dinámicas.

$$Y_{l,m}(\theta, \varphi) = Y_l^m(\theta, \varphi) = \Theta(\theta)\Phi(\varphi)$$

Se conocen como armónicos esféricos

	$ Y_l^m(\theta, \varphi) ^2$		$ Y_l^m(\theta, \varphi) ^2$
$Y_0^0(\theta, \varphi) = \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{\pi}}$		$Y_2^2(\theta, \varphi) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2 \theta e^{2i\varphi}$	
$Y_1^0(\theta, \varphi) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cos \theta$		$Y_3^0(\theta, \varphi) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{7}{\pi}} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)$	
$Y_1^1(\theta, \varphi) = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta e^{i\varphi}$		$Y_3^1(\theta, \varphi) = -\frac{1}{8} \sqrt{\frac{21}{\pi}} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1) e^{i\varphi}$	
$Y_2^0(\theta, \varphi) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$		$Y_3^2(\theta, \varphi) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{105}{2\pi}} \sin^2 \theta \cos \theta e^{2i\varphi}$	
$Y_2^1(\theta, \varphi) = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{i\varphi}$		$Y_3^3(\theta, \varphi) = -\frac{1}{8} \sqrt{\frac{35}{\pi}} \sin^3 \theta e^{3i\varphi}$	

Ejercicios: Operadores

Ejemplo desarrollado 8.5 Identificación de una autofunción

Muestre que e^{ax} es una autofunción propia del operador d/dx y encuentre el autovalor correspondiente. Compruebe que e^{ax^2} no es una autofunción de d/dx .

Método Necesitamos operar sobre la función con el operador y comprobar que el resultado es una constante por la función original.

Respuesta Para $\hat{\Omega} = d/dx$ y $\psi = e^{ax}$:

$$\hat{\Omega}\psi = \frac{d}{dx}e^{ax} = ae^{ax} = a\psi$$

Por lo tanto e^{ax} es en realidad una autofunción de d/dx y su autovalor es a . Para $\psi = e^{ax^2}$,

$$\hat{\Omega}\psi = \frac{d}{dx}e^{ax^2} = 2axe^{ax^2} = 2ax \times \psi$$

que no es una ecuación de autovalores, aunque aparezca en la derecha la misma función ψ , ya que ψ ahora está multiplicada por un factor variable ($2ax$), no por un factor constante. Alternativamente, si el miembro de la derecha se escribe como $2a(xe^{ax^2})$, vemos que es una constante ($2a$) por una función *diferente*.

Ejercicio 4

Diga si la función $\cos(ax)$ es una autofunción de:

- (a) d/dx ,
- (b) d^2/dx^2 .

Postulados de la mecánica cuántica

Postulado 3: La ecuación de Schrödinger.

Las posibles funciones de estado para un sistema se obtienen mediante la solución de la ecuación de Schrödinger:

$$\widehat{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad \text{donde} \quad \hbar = \frac{h}{2\pi} \quad i = \sqrt{-1}$$

Esta es la ecuación fundamental de la mecánica cuántica y permite encontrar las autofunciones (funciones propias) y los autovalores (valores propios) correspondientes a un sistema particular.

Como consecuencia del principio de superposición de los estados, si dos funciones Ψ_1 y Ψ_2 son solución de esta ecuación (para un sistema particular), entonces la combinación lineal de estas funciones:

$\Psi_3 = c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2$, también lo será.

En general es posible combinar cualquier número de soluciones particulares para obtener una nueva solución del tipo:

$$\Psi = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \Psi_n$$

Postulados de la mecánica cuántica

Postulado 3: La ecuación de Schrödinger.

Independiente del tiempo

Para muchos problemas de interés (estados estacionarios) el operador Hamiltoniano no es función explícita del tiempo. En esos casos es posible realizar una separación de variables en coordenadas espaciales y tiempo:

$$\Psi_{(q,t)} = \Psi_{(q)} \Phi_{(t)}$$

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

$$\Phi_{(t)} \widehat{H}\Psi_{(q)} = i\hbar \Psi_{(q)} \frac{\partial \Phi_{(t)}}{\partial t}$$

Dividiendo por $\Psi_{(q,t)}$:

$$\frac{\widehat{H}\Psi_{(q)}}{\Psi_{(q)}} = \frac{i\hbar}{\Phi_{(t)}} \frac{\partial \Phi_{(t)}}{\partial t}$$

El miembro de la izquierda de esta ecuación solo depende de las coordenadas. El de la derecha solo depende del tiempo. Para que ambos sean iguales entre sí para cualquier valor de t y de las coordenadas, ambos miembros deben ser iguales a la misma constante, E :

$$\frac{i\hbar}{\Phi_{(t)}} \frac{\partial \Phi_{(t)}}{\partial t} = E \rightarrow i\hbar \frac{\partial \Phi_{(t)}}{\partial t} = E\Phi_{(t)} \quad \leftarrow \begin{array}{l} \Phi_{(t)} = e^{-(i/\hbar)Et} \\ \text{solución} \end{array}$$

$$\frac{\widehat{H}\Psi_{(q)}}{\Psi_{(q)}} = E \rightarrow \boxed{\widehat{H}\Psi_{(q)} = E\Psi_{(q)}}$$

Postulados de la mecánica cuántica

Postulado 3: La ecuación de Schrödinger.

Propiedades de la función de onda

$$\widehat{H}\Psi_{(q)} = E\Psi_{(q)}$$

Las funciones de onda, soluciones de esta ecuación tienen que satisfacer las siguientes condiciones:

- (1)** Tienen que ser continuas. Las funciones de onda describen el movimiento del sistema. Las discontinuidades representarían a un sistema que aparece y desaparece.
- (2)** Tienen que ser unievaluadas. Para cada conjunto de coordenadas, debe haber uno y solo un valor de probabilidad de encontrar al sistema en una determinada región del espacio.
- (3)** Tienen que ser finitas. Puede haber excepciones en puntos aislados siempre y cuando la integral $\langle \Psi_{(q)} | \Psi_{(q)} \rangle$ converja a un valor finito con estos puntos incluidos.
- (4)** Tienen que ser cuadráticamente integrables, o sea la integral $\langle \Psi_{(q)} | \Psi_{(q)} \rangle$ tiene que ser igual a un número finito para un número finito de partículas $\Psi_{(q)}$ y tiene que desaparecer en los alrededores del sistema.

Los puntos (3) y (4) garantizan que la función sea normalizables, requisito necesario para comparar probabilidades de diferentes sistemas.

Las funciones de onda que cumplen con estos cuatro puntos se llaman bien comportadas y son soluciones satisfactorias para la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

Postulados de la mecánica cuántica

Postulado 3: La ecuación de Schrödinger.

Ejemplo

El operador Hamiltoniano de un sistema es la suma de los operadores de energía cinética de todas las partículas y los de energía potencial. Para sistemas atómicos y moleculares, en ausencia de campos externos, la energía potencial es la suma de las interacciones coulómbicas entre todas las cargas que forman el sistema.

El Hamiltoniano independiente del tiempo de una molécula de M núcleos y N electrones tendrá los siguientes términos:

- Energía cinética de los núcleos (T_N)
- Energía cinética de los electrones (T_e)
- Repulsión entre núcleos (V_{NN})
- Repulsión entre electrones (V_{ee})
- Atracción entre núcleos y electrones (V_{Ne})

Postulados de la mecánica cuántica

Postulado 3: La ecuación de Schrödinger.

- Energía cinética de los núcleos (T_N)

$$\hat{T}_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_{(q_A)}^2}{M_A}$$

donde M_A es la masa del núcleo A ,
y q_A representa sus tres coordenadas de posición.

- Energía cinética de los electrones (T_e)

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_{(q_i)}^2$$

donde m es la masa del electrón,
y q_i representa las tres coordenadas de posición
del electrón i .

- Repulsión entre núcleos (V_{NN})

$$\hat{V}_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \sum_{B=1}^M \frac{(Z_A e)(Z_B e)}{R_{AB}} \quad A \neq B$$

donde Z_A y Z_B son los números atómicos de los núcleos A y B respectivamente, R_{AB} es la distancia entre ellos, y el factor $1/2$ se introduce para no contar dos veces la interacción entre el mismo par de núcleos.

- Repulsión entre electrones (V_{ee})

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{(-e)(-e)}{r_{ij}} \quad i \neq j$$

- Atracción entre núcleos y electrones (V_{Ne})

$$\hat{V}_{Ne} = \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{(+Z_A e)(-e)}{R_{Ai}}$$

Postulados de la mecánica cuántica

Postulado 4: Sentido físico de los autovalores.

Si la función del estado $\Psi_{(q,t)}$ es autofunción del operador \hat{L} , correspondiente a la variable dinámica L , o sea si $\hat{L}\Psi_{(q,t)} = \ell\Psi_{(q,t)}$, entonces en ese estado la variable dinámica L tiene un valor constante e igual a ℓ . Tal estado se denomina autoestado de L .

Los estados definidos por los autovalores $\ell_1, \ell_2, \dots, \ell_n$ están definidos por las autofunciones $\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_n$, respectivamente. En cada uno de esos estados, la magnitud L tiene un valor. En general a cada valor corresponde una autofunción, aunque es posible que el mismo autovalor corresponda a más de una autofunción, en ese caso las funciones de onda se denominan degeneradas.

Si el sistema dinámico se encuentra en un autoestado de la variable L correspondiente al autovalor ℓ , entonces una medición de L dará como resultado el número ℓ .

Si hay dos o más autoestados de la variable dinámica L correspondiente al mismo autovalor ℓ , entonces cualquier estado formado por superposición de ellos será también un autoestado de L con autovalor ℓ .

Dos autoestados de L con autovalores diferentes son ortogonales, o sea, dos estados para los cuales una medición de L da resultados diferentes, son ortogonales.

Postulados de la mecánica cuántica

Postulado 5. Valor medio

El valor promedio (\bar{L}) que se obtiene de una serie de mediciones de una variable dinámica L , en un estado descrito por la función de onda Ψ , viene dado por la siguiente expresión:

$$\bar{L} = \frac{\langle \Psi | \hat{L} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$

Cuando se calcula una magnitud utilizando una función de onda que no corresponde a ninguno de los estados del sistema (i.e. no es autofunción), el resultado será un valor medio.

Los postulados 4 y 5 permiten conocer el resultado que se obtendrá de la medición de una variable dinámica en un estado cuántico. Si el sistema se encuentra en uno de sus autoestados obtendremos valores constantes, si no es así la medición dará diferentes valores y solo podemos obtener un valor medio.

Postulados de la mecánica cuántica

Postulado 5. Valor medio

Probabilidad y mediciones

Si una magnitud L puede tener un conjunto de valores $\ell_1, \ell_2, \dots, \ell_n$

¿Cuál será la probabilidad, $\omega_{(\ell_i)}$, de obtener uno de estos valores en una medición?

$$\bar{L} = \sum_{i=1}^n \omega_{(\ell_i)} \ell_i \quad \text{Y la probabilidad máxima será: } \sum_{i=1}^n \omega_{(\ell_i)} = 1$$

Según el principio de superposición de los estados:

$$\Psi = \sum_{i=1}^n c_i \Psi_i \quad \text{y} \quad \Psi = \sum_{j=1}^m c_j^* \Psi_j^*$$

Asumiendo que Ψ está normalizada:

$$\begin{aligned} \bar{L} &= \frac{\langle \Psi | \hat{L} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \langle \Psi | \hat{L} | \Psi \rangle = \int \Psi_j^* \hat{L} \Psi_i d\tau \\ &= \int \left(\sum_{j=1}^m c_j^* \Psi_j^* \right) \hat{L} \left(\sum_{i=1}^n c_i \Psi_i \right) d\tau = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m c_i c_j^* \int \Psi_j^* \hat{L} \Psi_i d\tau \end{aligned}$$

Postulados de la mecánica cuántica

Postulado 5. Valor medio

Probabilidad y mediciones

Como Ψ es autofunción de L y el conjunto de funciones es ortonormal:

$$\bar{L} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m c_i c_j^* \int \Psi_j^* \hat{L} \Psi_i d\tau = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m c_i c_j^* \ell_i \delta_{ij} \quad \leftarrow \text{Función delta de Kronecker}$$

$$\bar{L} = \sum_{i=1}^n |c_i|^2 \ell_i$$

Y como las funciones de onda tienen que estar normalizadas:

$$\int \Psi \Psi^* d\tau = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m c_i c_j^* \int \Psi_j^* \hat{L} \Psi_i d\tau = 1$$

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m c_i c_j^* \delta_{ij} = 1$$

$$\sum_{i=1}^n |c_i|^2 = 1$$

$$\sum_{i=1}^n \omega_{(\ell_i)} = 1$$

$$\omega_{(\ell_i)} = |c_i|^2$$

comparando con

O sea, la probabilidad de obtener el valor ℓ_i de la magnitud L , es igual a la amplitud del autoestado correspondiente.

Ejercicios: Valor de un observable

Ejemplo desarrollado 8.6 Determinación del valor de un observable

¿Cuál es el momento lineal de una partícula descrita por la función de onda de la ec. 8.19 con (a) $B = 0$, (b) $A = 0$?

Método Operamos sobre ψ con el operador correspondiente al momento lineal (ec. 8.26) y analizamos el resultado. Si éste es el producto de la función de onda original por una constante (esto es, si se genera una ecuación de autovalores), entonces la constante es identificada como el valor del observable.

Respuesta (a) En la función de onda dada por la ec. 8.19 con $B = 0$,

$$\hat{p}_x \psi = \frac{\hbar}{i} \frac{d\psi}{dx} = \frac{\hbar}{i} A \frac{d e^{ikx}}{dx} = \frac{\hbar}{i} B \times i k e^{ikx} = k\hbar B e^{-ikx} = k\hbar \psi$$

Ésta es una ecuación de autovalores y, comparándola con la ec. 8.25b, hallamos que $p_x = +k\hbar$. (b) Para esa función de onda con $A = 0$,

$$\hat{p}_x \psi = \frac{\hbar}{i} \frac{d\psi}{dx} = \frac{\hbar}{i} B \frac{d e^{-ikx}}{dx} = \frac{\hbar}{i} B \times (-ik) e^{-ikx} = -k\hbar B e^{-ikx} = -k\hbar \psi$$

La magnitud del momento lineal es el mismo en cada caso ($k\hbar$), pero difieren en el signo: en (a) la partícula viaja hacia la derecha (x positivos) mientras que en (b) viaja hacia la izquierda (x negativos).

Ejercicio 5

El operador del momento angular de una partícula desplazándose en un círculo en el plano xy es $\hat{l}_z = (\hbar/i) d/d\phi$, donde ϕ es su posición angular. ¿Cuál es el momento angular de una partícula descrita por la función de onda $e^{-2i\phi}$?

Ejercicios: Valor de un observable

Ejemplo desarrollado 8.7 *Cálculo de un valor esperado*

Calcule el valor medio de la distancia de un electrón al núcleo en el átomo de hidrógeno en su estado de menor energía.

Método El radio medio es el valor esperado del operador correspondiente a la distancia al núcleo, que consiste en multiplicar por r . Para evaluar $\langle r \rangle$, necesitamos conocer la función de onda normalizada (del Ejemplo desarrollado 8.4) y luego evaluar la integral en la ec. 8.34.

Respuesta El valor medio viene dado por el valor esperado

$$\langle r \rangle = \int \psi^* r \psi d\tau$$

que evaluamos mediante coordenadas polares esféricas. Utilizando la función normalizada del Ejemplo desarrollado 8.4, tenemos

$$\langle r \rangle = \frac{1}{\pi a_0^3} \overbrace{\int_0^\infty r^3 e^{-2r/a_0} dr}^{3! a_0^3 / 2^4} \overbrace{\int_0^\pi \sin \theta d\theta}^2 \overbrace{\int_0^{2\pi} d\phi}^{2\pi} = \frac{3}{2} a_0$$

Dado que $a_0 = 52,9$ pm (véase Sección 10.1), $\langle r \rangle = 79,4$ pm. El resultado indica que, si se realiza un gran número de mediciones de la distancia del electrón al núcleo, su valor medio será 79,4 pm. Sin embargo, cada observación dará un resultado individual diferente e impredecible, ya que la función de onda no es una autofunción del operador correspondiente a r .

Ejercicio 6

Evaluar la distancia cuadrática media, $\langle r^2 \rangle^{1/2}$, de un electrón al núcleo en el átomo de hidrógeno.