

Capítulo 1. Los postulados de la Mecánica Cuántica

Un postulado es un enunciado que se propone como cierto sin necesidad inicial de prueba y que se utiliza como punto de partida para la construcción lógica de una teoría. La validez de la teoría se examina *a posteriori*, comprobando que se pronostica correctamente el resultado de experimentos controlados.

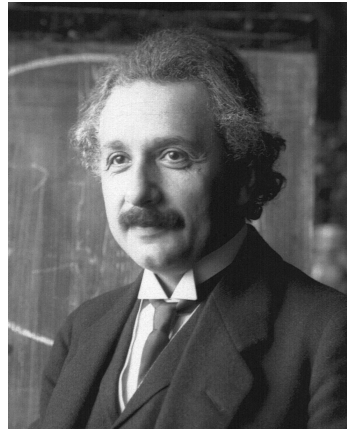
Debe recordarse que no se puede demostrar que una teoría científica sea cierta, sino sólo que es falsa. Por lo tanto, la validez de una teoría siempre es provisional, y siempre debemos estar prevenidos para que un nuevo ámbito, un nuevo tipo de fenómenos, muestre las limitaciones y los errores del formalismo.

La Mecánica Cuántica, en su versión completa de *Electrodinámica Cuántica* (QED), es la teoría científica más precisa que se ha construido nunca, y ha sido sometida a una enorme y muy sofisticada colección de verificaciones experimentales. Su uso es imprescindible para entender el funcionamiento microscópico de la materia.

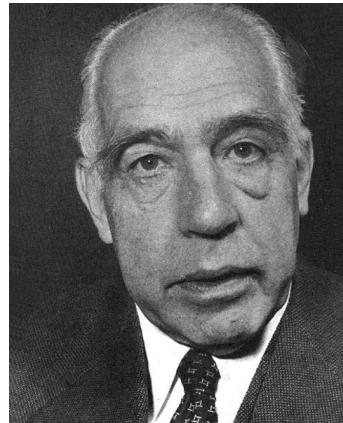
Vamos a ver una colección de postulados que no pretende ser única ni tampoco mínima. Nuestro objetivo es, simplemente, introducir poco a poco todos los conceptos básicos.



Max Planck (1858–1947)



Albert Einstein (1879–1955)



Niels Bohr (1885–1962)



Arnold Sommerfeld
(1868–1951)



Luis Victor Pierre Raymond,
7^{me} duc de Broglie
(1892–1987)



Erwin Rudolf Josef
Alexander Schrödinger
(1887–1961)



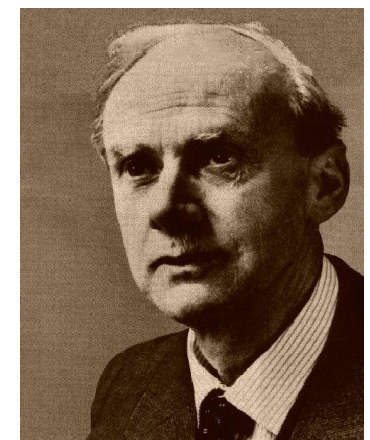
Werner Heisenberg
(1901–1976)



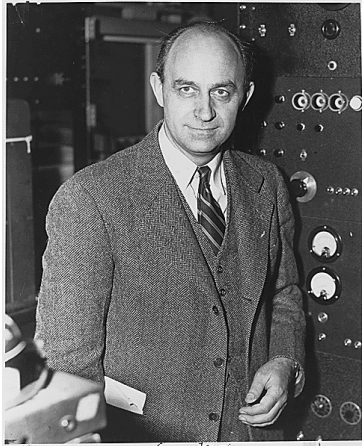
Max Born (1882–1970)



Wolfgang Pauli (1900–1958)



Paul Adrien Maurice Dirac
(1902–1984)



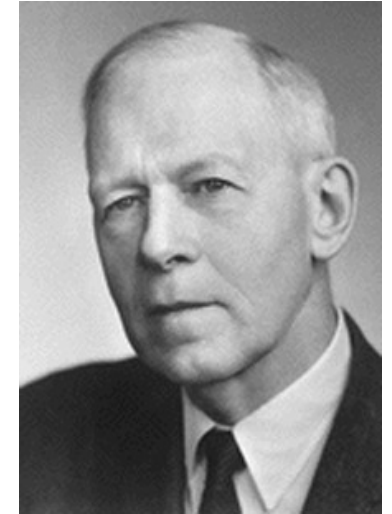
Enrico Fermi (1901–1954)



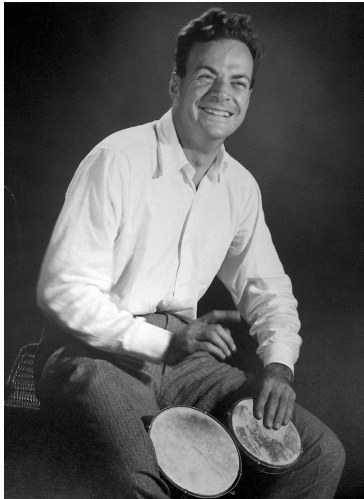
J. Robert Oppenheimer
(1904–1967)



John C. Slater (1900–1976)



Robert S. Mulliken
(1896–1986)



Richard P. Feynman
(1918–1988)



Julian S. Schwinger
(1918–1994)



John A. Pople (1925–2004)



Walter Kohn (1923–)

Postulado 1: Todas las propiedades observables de un sistema físico están contenidas en su *función de onda*, $\Psi(q, t)$, dependiente de las coordenadas de posición (q) de las partículas que componen el sistema, y del tiempo (t). Esta función debe ser *univaluada*, *continua*, con *derivadas continuas*, y de *cuadrado integrable*.

$\Psi(q, t)$ es, en general, una función compleja, de modo que su cuadrado complejo es: $|\Psi|^2 = \Psi^* \Psi$.

$|\Psi(q, t)|^2$ se interpreta como una *densidad de probabilidad*, de modo que $\Psi^*(q, t)\Psi(q, t)dq$ representa la probabilidad de que el sistema se encuentre en un entorno diferencial de q , esto es, entre q y $q + dq$ en el instante t .

La condición de cuadrado integrable requiere que la integral $\int_{\mathbb{R}^n} \Psi^*(q, t)\Psi(q, t)dq$, que se extiende a todo el espacio, exista y dé lugar a un valor finito. Esto permite *normalizar* la función de onda de modo que la probabilidad de que el sistema exista sea la unidad, es decir, el suceso seguro:

$$\begin{aligned} \text{Si } \int_{\mathbb{R}^n} \Psi^* \Psi dq = b \quad & \text{definimos } c\Psi \text{ de modo que} \\ \int_{\mathbb{R}^n} (c\Psi)^*(c\Psi) dq = c^* c \int_{\mathbb{R}^n} \Psi^* \Psi dq = |c|^2 b = 1 \quad & \Rightarrow \quad c = 1/\sqrt{b}. \end{aligned}$$

La función de onda tiene las dimensiones apropiadas para que $|\Psi|^2 dq$ sea adimensional.

Postulado 2 (principio de superposición): Sean dos funciones de onda cualesquiera, $\Psi_1(q, t)$ y $\Psi_2(q, t)$, que representan sendos estados de un mismo sistema, y sean dos números complejos arbitrarios c_1 y c_2 . La combinación lineal $\Psi = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2$ es la función de onda de un estado válido del sistema, y este estado se dice que es una *superposición* de los representados por Ψ_1 y Ψ_2 .

Obsérvese que $\Psi^* = c_1^*\Psi_1^* + c_2^*\Psi_2^*$. Por lo tanto,

$$|\Psi|^2 = |c_1|^2|\Psi_1|^2 + |c_2|^2|\Psi_2|^2 + c_1^*c_2\Psi_1^*\Psi_2 + c_2^*c_1\Psi_2^*\Psi_1, \quad (1)$$

y la probabilidad del estado superpuesto no es una simple suma de las probabilidades de los estados que se superponen. De otro modo, las funciones de onda se suman pero la información está contenida en su cuadrado. Esta regla permite explicar los fenómenos ondulatorios, tales como la difracción de electrones o neutrones.

Generalización del principio de superposición: una combinación lineal arbitraria de funciones de onda de un sistema es también la función de onda de un estado del mismo. Por lo tanto, el conjunto de funciones de onda de un sistema tiene la estructura de un *espacio vectorial*. El *producto escalar* de funciones viene dado por la integral de *solapamiento* (también *recubrimiento* u *overlap*):

$$S_{ij} = \int_{\mathbb{R}^n} \Psi_i^*(q, t)\Psi_j(q, t)dq. \quad (2)$$

Dos funciones se dicen *ortogonales* si su solapamiento es nulo.

Postulado 3: Cada observable físico, A , se representa mediante un *operador lineal y hermítico* $\hat{A}$.

Un operador es una regla que convierte una función en otra:

$$\Psi(q, t) \xrightarrow{\hat{A}} \Psi'(q, t) \quad \text{que representamos como} \quad \hat{A}\Psi = \Psi'. \quad (3)$$

Ej.: $\hat{D}_x = \frac{d}{dx}$ es un operador: $\frac{d}{dx} \sin x = \cos x$, lo mismo que $\int dx$ o “elevar al cuadrado”.

Operador lineal: Dadas dos funciones, Ψ y Φ , arbitrarias, y una pareja de números complejos cualesquiera, c y d , un operador lineal cumple:

$$\left. \begin{aligned} \hat{A}(\Psi + \Phi) &= \hat{A}\Psi + \hat{A}\Phi \\ \hat{A}(c\Psi) &= c\hat{A}\Psi \end{aligned} \right\} \implies \hat{A}(c\Psi + d\Phi) = c\hat{A}\Psi + d\hat{A}\Phi \quad (4)$$

Operador hermítico: Para cualesquiera pareja de funciones Ψ y Φ bien comportadas, un operador hermítico cumple

$$\int_{\mathbb{R}^n} \Psi^* \hat{A}\Phi dq = \int_{\mathbb{R}^n} (\hat{A}\Psi)^* \Phi dq \quad \text{o, equivalentemente} \quad \int_{\mathbb{R}^n} \Psi^* \hat{A}\Psi dq = \int_{\mathbb{R}^n} (\hat{A}\Psi)^* \Psi dq. \quad (5)$$

Veremos más adelante que la hermiticidad garantiza que las mediciones produzcan números reales y no complejos.

El operador tiene las dimensiones de la propiedad física que representa.

Suma de operadores: Definimos la suma de operadores de modo que, para cualquier función Ψ

$$\hat{C} = \hat{A} + \hat{B} \implies \hat{C}\Psi = \hat{A}\Psi + \hat{B}\Psi. \quad (6)$$

De este modo, la suma de operadores hereda las propiedades de la suma de funciones: conmutativa y asociativa.

El operador nulo, $\hat{0}\Psi = 0$ para cualquier función Ψ , es el *elemento neutro* de la suma: $\forall_{\hat{A}} : \hat{A} + \hat{0} = \hat{A}$.

Producto de operadores: Definimos el producto de dos operadores como la aplicación sucesiva de ambos, siendo el más cercano a la función el primero que actúa:

$$\hat{C} = \hat{A}\hat{B} \implies \hat{C}\Psi = \hat{A}(\hat{B}\Psi). \quad (7)$$

Este producto es asociativo, y distributivo respecto de la suma. Sin embargo, en general, el producto de dos operadores cualesquiera no conmuta.

El operador unidad o identidad, $\hat{1}\Psi = \Psi$ para toda función Ψ , es el *elemento neutro* del producto: $\forall_{\hat{A}} : \hat{A}\hat{1} = \hat{1}\hat{A}$.

Dado un operador $\hat{A}$ su *inverso*, $\hat{A}^{-1}$, es tal que $\hat{A}\hat{A}^{-1} = \hat{A}^{-1}\hat{A} = \hat{1}$.

El conjunto de operadores lineales y hermíticos, con la adición y producto definidos, constituye un *álgebra* no conmutativa.

Se define el *conmutador* de dos operadores como: $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$. El conmutador es, en general, un operador, y será nulo sí y sólo si los operadores conmutan.

Operador de posición de una partícula: En un problema unidimensional (1D), el operador posición es $\hat{x} = x\hat{1}$ y tiene carácter multiplicativo. Generalizándolo a 3D, podemos definir el operador *vectorial* de posición:

$$\hat{\vec{r}} = \hat{x}\vec{u}_x + \hat{y}\vec{u}_y + \hat{z}\vec{u}_z, \quad (8)$$

donde los $\vec{u}_\xi$ son los vectores unidad cartesianos.

Operador momento lineal de una partícula: Su forma en 1D y en 3D es:

$$(1D): \hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \quad (3D): \hat{\vec{p}} = -i\hbar \left\{ \vec{u}_x \frac{\partial}{\partial x} + \vec{u}_y \frac{\partial}{\partial y} + \vec{u}_z \frac{\partial}{\partial z} \right\} = -i\hbar \hat{\vec{\nabla}}, \quad (9)$$

donde $i = \sqrt{-1}$ es el número imaginario, y $\hbar = h/2\pi$. La presencia de i permite que el operador sea hermítico. Veámoslo en 1D:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \left[-i\hbar \frac{d}{dx} \Psi(x) \right]^* \Psi(x) dx &= +i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\Psi^*}{dx} \Psi(x) dx = \left\{ \begin{array}{l} \text{Por partes:} \\ U = \Psi \implies dU = \frac{d\Psi}{dx} dx \\ dV = \frac{d\Psi^*}{dx} dx \implies V = \Psi^* \end{array} \right\} \\ &= i\hbar [\Psi^* \Psi]_{-\infty}^{\infty} + \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \left[-i\hbar \frac{d}{dx} \right] \Psi dx, \end{aligned} \quad (10)$$

de modo que $\hat{p}_x$ es hermítico sí y sólo si $\lim_{x \rightarrow \pm\infty} |\Psi|^2 = 0$, pero este comportamiento está garantizado por la condición de cuadrado integrable que debe cumplir la función de onda.

Reglas para la construcción de operadores (simples):

- ① se escribe la magnitud mecano clásica empleando coordenadas de posición cartesianas, (x, y, z) , y componentes cartesianas de momento lineal, (p_x, p_y, p_z) ;
- ② posición y momento se convierten en sus operadores cuánticos: $x \rightarrow \hat{x}, \dots, p_x \rightarrow \hat{p}_x = -i\hbar\partial/\partial x, \dots$;
- ③ si aparece, el tiempo t es un parámetro, no una variable dinámica;
- ④ los operadores se convierten al sistema de coordenadas más apropiado.

Energía cinética: Una partícula de masa m se mueve en 1D con velocidad $v_x = \dot{x}$. Su energía cinética clásica será $T = (1/2)m\dot{x}^2 = p_x^2/2m$, donde $p_x = m\dot{x}$. El operador cuántico será:

$$\hat{T} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}. \quad (11)$$

Generalizando al movimiento de una partícula en 3D:

$$\hat{T} = \frac{\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2. \quad (12)$$

Energía potencial: $\hat{V}$, que dependerá del problema examinado. Examinaremos una colección de casos en los que $\hat{V} = V(x, y, z)\hat{1}$.

Operador de Hamilton o de energía total: $\boxed{\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}}.$

Conmutador de los operadores básicos: Sea Ψ una función de onda arbitraria,

$$[\hat{x}, \hat{p}_x]\Psi = \hat{x} \left\{ -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right\} \Psi - \left\{ -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right\} \hat{x} \Psi = -i\hbar x \Psi'_x + i\hbar (\Psi + x \Psi'_x) = i\hbar \Psi \Rightarrow \boxed{[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar}, \quad (13)$$

de modo que una coordenada cartesiana, $\hat{x}$, y su momento lineal conjugado, $\hat{p}_x$, no conmutan. Sí que conmutan los operadores coordenada y momento que corresponden a diferente variable, así como las coordenadas entre sí o los momentos entre sí:

$$[\hat{\xi}, \hat{p}_\zeta] = i\hbar \delta_{\xi\zeta}, \quad [\hat{\xi}, \hat{\zeta}] = \hat{0}, \quad [\hat{p}_\xi, \hat{p}_\zeta] = \hat{0}, \quad \text{donde } \xi, \zeta = x, y, z. \quad (14)$$

El cálculo de conmutadores se facilita al tener en cuenta las siguientes relaciones:

$$[\hat{A}, \hat{B}] = -[\hat{B}, \hat{A}], \quad (15)$$

$$[k\hat{A}, \hat{B}] = [\hat{A}, k\hat{B}] = k[\hat{A}, \hat{B}], \quad (16)$$

$$[\hat{A}, \hat{B} + \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}] + [\hat{A}, \hat{C}], \quad (17)$$

$$[\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} + \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}], \quad (18)$$

$$[\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B} + \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}]. \quad (19)$$

Los operadores que conmutan, en particular los que conmutan con el Hamiltoniano, tienen especial importancia y se denominan *operadores compatibles*, por las razones que luego veremos.

Postulado 4: Una medida única, individual, de la propiedad asociada al operador $\hat{A}$ debe dar como resultado uno de los valores propios del operador. Decimos que Ψ_n es una función propia del operador $\hat{A}$, con valor propio a_n si

$$\hat{A}\Psi_n = a_n \Psi_n. \quad (20)$$

Sinónimos: {función propia, autofunción, *eigen function*}; {valor propio, autovalor, *eigen value*}.

El conjunto de valores y funciones propias de un operador puede formar

- un espectro *discreto*, es decir, que se puede etiquetar mediante un índice que recorre los números naturales: $\hat{A}\Psi_n = a_n \Psi_n$ para $n = 1, 2, \dots$;
- un espectro *continuo*, de tal modo que los valores propios pueden ser cualesquiera valores reales en un determinado rango y, por lo tanto, no pueden ser etiquetados mediante un índice entero: $\hat{A}\Psi_a = a\Psi_a$ para $a \in \mathbb{R}$.

Si el operador es lineal: dada una función propia Ψ_n , cualquier múltiplo de la misma, $c\Psi_n$, también es una función propia con el mismo autovalor. Esto permite elegir un múltiplo normalizado.

Dos funciones propias se dicen **degeneradas** si tienen el mismo valor propio (descontamos el caso trivial de que una sea múltiplo de la otra). Las funciones propias degeneradas forman un subespacio vectorial: cualquier combinación lineal de las mismas es también una función propia degenerada. Esto nos permite construir una base ortonormal para el conjunto de funciones degeneradas.

Teorema: Todos los valores propios de un operador hermítico son números reales.

Dm: Sea Ψ una función propia de $\hat{\alpha}$ de autovalor a :

$$a = \int_{\mathbb{R}^n} \Psi^* \hat{\alpha} \Psi dq = \int_{\mathbb{R}^n} (\hat{\alpha} \Psi)^* \Psi dq = \int_{\mathbb{R}^n} (a \Psi)^* \Psi dq = a^* \quad (21)$$

pero $a = a^*$ establece que se trata de un número real, c.s.q.d.

Teorema: Dos funciones propias no degeneradas de un operador hermítico son ortogonales.

Dm: Sean $\hat{\alpha} \Psi_i = a_i \Psi_i$ y $\hat{\alpha} \Psi_j = a_j \Psi_j$, con $a_i \neq a_j$:

$$\int_{\mathbb{R}^n} \Psi_i^* \hat{\alpha} \Psi_j dq = a_j S_{ij} \equiv \int_{\mathbb{R}^n} (\hat{\alpha} \Psi_i)^* \Psi_j dq = a_i^* S_{ij} = a_i S_{ij} \Rightarrow (a_i - a_j) S_{ij} = 0 \quad (22)$$

y, por lo tanto, $S_{ij} = \int_{\mathbb{R}^n} \Psi_i^* \Psi_j dq = 0$, c.s.q.d.

Teorema: Dado un conjunto de funciones propias degeneradas de un op. hermítico podemos

construir un conjunto ortonormal equivalente. **Dm:** Sean un conjunto de funciones degeneradas y linealmente independientes, $\hat{\alpha} \phi_i = a \phi_i$ para $i = 1, \dots, n$. Podemos comprobar que se obtiene un conjunto ortonormal $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ mediante la regla siguiente:

$$c_i \psi_i = \phi_i - \sum_{k=1}^{i-1} \psi_k \int_{\mathbb{R}^n} \psi_k^* \phi_i dq, \quad (23)$$

donde c_i es una constante de normalización de ψ_i . Esta construcción recibe el nombre de *método de ortogonalización de Gramm-Schmidt*.

Postulado 5: Sea Ψ_n una función propia arbitraria de $\hat{A}$: $\hat{A}\Psi_n = a_n\Psi_n$. El conjunto de todas las funciones propias independientes forma un *conjunto completo*, de modo que la función de onda de un estado cualesquiera del sistema se puede escribir siempre como una combinación lineal de las funciones propias independientes:

$$\Psi(q, t) = \sum_n \Psi_n(q, t)c_n. \quad (24)$$

En rigor, debemos contar con que el operador puede tener un espectro continuo de valores propios, y no sólo un conjunto discreto, y generalizar la ecuación a

$$\Psi(q, t) = \sum_n \Psi_n c_n + \int_a \Psi(a)c(a)da, \quad (25)$$

donde la suma recorre el espectro discreto y la integral el continuo. Normalmente omitiremos este rigor.

El conjunto de funciones de onda de un sistema forma un espacio vectorial, llamado *espacio de Hilbert*, y las funciones propias de un operador constituyen una *base vectorial* (se prefiere la denominación *conjunto completo*) de este espacio. Como vimos antes, siempre podemos elegir vectores ortonormales para formar esta base.

Postulado 6: La medición del observable asociado a un operador $\hat{A}$ en un estado mezcla $\Psi = \sum_n \Psi_n c_n$ transforma el estado del sistema al estado propio Ψ_n y da como resultado el valor propio a_n con una probabilidad proporcional a $|c_n|^2$. En consecuencia, el valor promedio de una colección de medidas de $\hat{A}$ en el mismo estado es

$$\langle A \rangle = \int_{\mathbb{R}^n} \Psi^* \hat{A} \Psi dq / \int_{\mathbb{R}^n} \Psi^* \Psi dq \quad (26)$$

donde el denominador es la unidad si Ψ está normalizada.

Este postulado encierra el cambio más radical de la mecánica cuántica con respecto a la física clásica. El acto de medición altera el estado del sistema y lo transforma en un estado propio del operador medido. Esto significa que la información contenida en la función de onda del estado inicial se ha perdido y, por lo tanto, en general no podremos medir ahora otros operadores para determinar todas las propiedades del estado original.

Cuando consideramos dos operadores diferentes, $\hat{\alpha}$ y $\hat{\beta}$, lineales y hermíticos, las siguientes afirmaciones son totalmente equivalentes:

- ① $\hat{\alpha}$ y $\hat{\beta}$ son compatibles, es decir, la medición de uno de los operadores no altera el estado del sistema con respecto a la medición del otro.
- ② $\hat{\alpha}$ y $\hat{\beta}$ conmutan: $[\hat{\alpha}, \hat{\beta}] = 0$.
- ③ $\hat{\alpha}$ y $\hat{\beta}$ comparten un conjunto completo de funciones propias comunes φ_i , de modo que $\hat{\alpha}\varphi_i = a_i\varphi_i$ y $\hat{\beta}\varphi_i = b_i\varphi_i$.

La *incertidumbre*, ΔA ó σ_A , mide la desviación con respecto al valor medio:

$$(\Delta A)^2 = \sigma_A^2 = \langle (\hat{A} - \langle A \rangle)^2 \rangle = \langle \hat{A}^2 \rangle - \langle \hat{A} \rangle^2. \quad (27)$$

Cuando dos operadores no conmutan, la naturaleza pone un límite inferior al producto de sus incertidumbres:

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2} |\langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle| \quad (28)$$

Así, por ejemplo, en el caso de los operadores $\hat{x}$ y $\hat{p}_x$:

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar \implies \Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}, \quad (29)$$

relación que se conoce como *principio de incertidumbre de Heisenberg*. Según este principio, la posibilidad de conocer simultáneamente la posición y velocidad de una partícula está limitada por la naturaleza, de modo que si hacemos una medición más precisa de la posición aumenta la incertidumbre en la velocidad, y viceversa. La consecuencia de esto es que **las partículas microscópicas idénticas son indistinguibles entre sí**. Como $\hbar$ es muy pequeño, el principio de Heisenberg no afecta a nuestra percepción del mundo macroscópico ordinario.

Una relación análoga a la de Heisenberg es $\tau \Delta E \geq \hbar/2$, donde τ es el tiempo de vida media de un estado y ΔE es la incertidumbre en su energía. Sin embargo, t no es una variable dinámica, como lo son $\hat{x}$ o $\hat{p}_x$. No existe el operador $\hat{t}$, sino que t es un parámetro de la ecuación dinámica, como veremos a continuación.

Postulado 7: La función de onda del sistema varía en el tiempo siguiendo la ecuación de ondas de Schrödinger:

$$\hat{H}\Psi(q, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(q, t), \quad (30)$$

donde $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ es el operador de Hamilton del sistema.

Estados estacionarios: Si el Hamiltoniano $\hat{H}$ es independiente del tiempo, la función de onda $\Psi(q, t)$ se puede separar como producto de una función de las coordenadas por una función temporal: $\Psi(q, t) = \psi(q)\tau(t)$. Sustituyendo en la ec. 30:

$$\hat{H}\psi(q)\tau(t) = \tau(t)\hat{H}\psi(q) = i\hbar \frac{\partial \psi(q)\tau(t)}{\partial t} = i\hbar \psi(q) \frac{\partial \tau(t)}{\partial t}, \quad (31)$$

tenemos una situación de la forma $f_1(q)g_1(t) = f_2(q)g_2(t)$, donde q y t son variables arbitrarias e independientes. La única solución posible es que $f_1(q) = E f_2(q)$ y $E g_1(t) = g_2(t)$, donde E es una constante. Por lo tanto la ec. 31 conduce a:

$$\textcircled{1} : \boxed{\hat{H}\psi(q) = E\psi(q),} \quad \text{y} \quad \textcircled{2} : \boxed{i\hbar \frac{\partial \tau(t)}{\partial t} = E\tau(t).} \quad (32)$$

La ec. $\textcircled{1}$ se denomina *ecuación de Schrödinger independiente del tiempo*. La función espacial de un estado estacionario es una función propia de $\hat{H}$, y la constante E es su valor propio, que recibe el nombre de *energía del estado*.

La ecuación temporal ② tiene una solución inmediata, $\tau(t) = Ae^{-iEt/\hbar}$, donde A es una constante de normalización que podemos ignorar. Por lo tanto, la función de onda de un estado estacionario es

$$\boxed{\Psi(q, t) = \psi(q)e^{-iEt/\hbar}} \implies |\Psi(q, t)|^2 = |\psi(q)|^2 e^{+iEt/\hbar} e^{-iEt/\hbar} = |\psi(q)|^2 \quad (33)$$

y la densidad de probabilidad es independiente del tiempo. Las funciones propias del operador de Hamilton forman un conjunto completo de estados estacionarios, que tienen una energía definida y una densidad de probabilidad constante en el tiempo.

Nota: En un estado estacionario podemos medir todos y cada uno de los operadores que conmuten con $\hat{H}$. Estos son el equivalente de las constantes de movimiento de la mecánica clásica.

Nota: Es frecuente ver reescrita la ec. 31 como

$$\frac{1}{\psi(q)} \hat{H} \psi(q) = \frac{i\hbar}{\tau(t)} \frac{\partial \tau(t)}{\partial t} = E, \quad (34)$$

de donde se deducirían ① y ②. El problema es que $\psi(q)$ y $\tau(t)$ pueden tomar valores nulos en algunos puntos, con lo que la transformación anterior sería incorrecta.

Nota: La ecuación de Schrödinger es tan determinista como la mecánica clásica de Newton. Conocida $\Psi(q, t)$ en un instante, podemos obtener el estado del sistema en todo instante pasado o futuro. Una diferencia es que Ψ sólo contiene información probabilística. Sin embargo, la diferencia más importante es el cambio no determinista que se produce al realizar una medida.

Postulado 8 (Principio de Pauli): Las partículas cuánticas poseen una propiedad fundamental llamada *espín*, s , que toma un valor entero o semientero característico de cada partícula. Las partículas de espín semientero se denominan **fermiones**, y las de espín entero **bosones**. La función de onda de un colectivo de partículas idénticas debe ser simétrica (si se trata de bosones) o antisimétrica (fermiones) frente al intercambio de dos cualesquiera de las partículas: $\Psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_N, t) = \pm \Psi(q_1, \dots, q_j, \dots, q_i, \dots, q_N, t)$.

Veremos en las lecciones posteriores que el espín es un caso particular de *momento angular*.

Sea $\hat{P}_{ij}$ el operador que intercambia las partículas i y j , idénticas e indistinguibles entre sí. De la propiedad $\hat{P}_{ij}^2 = \hat{1}$ se deduce que este operador sólo tiene dos valores propios posibles, ± 1 . El papel del espín se deduce al construir una teoría cuántica compatible con la relatividad especial, pero nos conformaremos con plantearlo como postulado.

El comportamiento de los sistemas de fermiones es muy distinto del de los sistemas de bosones. Esto se aprecia al examinar sistemas de partículas independientes, en los que cada partícula tiene su propia función de onda, $\psi_i(q_i)$, y la función colectiva es producto de las individuales. La antisimetría exige que no haya dos fermiones simultáneamente en el mismo estado de una partícula, mientras que, potencialmente, todos los bosones podrían coexistir en un estado idéntico.

Son fermiones las partículas que constituyen la materia ordinaria: electrones, protones, neutrones, quarks, etc. Son bosones las partículas que actúan como intermediarias en las interacciones: fotones (int. electromagnética), piones (int. nuclear fuerte), gluones (fuerzas de color), etc.

Notación de Dirac:

Notación funcional		Notación de Dirac
$\Psi(q, t)$	$\longrightarrow$	ket: $ \Psi\rangle$
$\Psi(q, t)^*$	$\longrightarrow$	bra: $\langle\Psi $
$\int_{\mathbb{R}^n} \Psi_i^* \Psi_j dq$	$\longrightarrow$	bracket: $\langle\Psi_i \Psi_j\rangle = \langle i j\rangle$
$\hat{\alpha}\Psi$	$\longrightarrow$	$\hat{\alpha} \Psi\rangle$
$(\hat{\alpha}\Psi)^*$	$\longrightarrow$	$\langle\Psi \hat{\alpha}^\dagger$
$\int_{\mathbb{R}^n} \Psi_i^* \hat{\alpha} \Psi_j dq$	$\longrightarrow$	$\langle\Psi_i \hat{\alpha} \Psi_j\rangle = \langle i \hat{\alpha} j\rangle$
$\hat{\alpha}\Psi = a\Psi$	$\longrightarrow$	$\hat{\alpha} a\rangle = a a\rangle$

- La unión de bra y ket, en ese orden, genera una integral a todo el espacio.
- $\hat{\alpha}^\dagger$ es el operador **adjunto** de $\hat{\alpha}$. El adjunto actúa (por la izquierda) sobre los bra del mismo modo que el operador actúa (por la derecha) sobre los ket. Se cumple: $(\hat{\alpha}^\dagger)^\dagger \equiv \hat{\alpha}$.
- Un operador es **hermítico** sí y sólo si $\hat{\alpha}^\dagger = \hat{\alpha}$.
- Para un producto de operadores $(\hat{\alpha}\hat{\beta})^\dagger = \hat{\beta}^\dagger\hat{\alpha}^\dagger$, de modo que $(\hat{\alpha}\hat{\beta}\Psi)^* \longrightarrow \langle\Psi| \hat{\beta}^\dagger\hat{\alpha}^\dagger$
- Para una combinación lineal de operadores $(c_1\hat{\alpha} \pm c_2\hat{\beta})^\dagger = c_1^*\hat{\alpha}^\dagger \pm c_2^*\hat{\beta}^\dagger$.

- Sea $\{|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, \dots, |\psi_n\rangle\}$ un conjunto completo ortonormal ($\langle\psi_i|\psi_j\rangle = \delta_{ij}$). Cualquier función de onda bien comportada se puede escribir:

$$|\Phi\rangle = \sum_{k=1}^n |\psi_k\rangle c_k \quad (35)$$

y multiplicando ambos términos por $\langle\psi_i|$

$$\langle\psi_i|\Phi\rangle = \sum_{k=1}^n \langle\psi_i|\psi_k\rangle c_k = \sum_{k=1}^n \delta_{ik} c_k = c_i. \quad \Rightarrow \quad |\Phi\rangle = \sum_{k=1}^n |\psi_k\rangle \langle\psi_k|\Phi\rangle. \quad (36)$$

Como esto debe ser cierto para cualquier $|\Phi\rangle$ vemos que

$$\sum_{k=1}^n |\psi_k\rangle \langle\psi_k| = \hat{1} \quad (\text{desarrollo espectral del op. unidad}). \quad (37)$$

El conjunto ortonormal de funciones propias de cualquier operador hermítico puede emplearse para construir el desarrollo espectral de la unidad. Así ocurre, por ejemplo, con los estados estacionarios del sistema.

El operador $\hat{P}_{ii} = |\psi_i\rangle \langle\psi_i|$ actúa sobre cualquier función $|\Phi\rangle$ *proyectando* (extrayendo) el estado $|\psi_i\rangle$ multiplicado por el coeficiente de este estado en $|\Phi\rangle$:

$$\hat{P}_{ii} |\Phi\rangle = |\psi_i\rangle \langle\psi_i|\Phi\rangle = |\psi_i\rangle c_i. \quad (38)$$

- Un conjunto completo ortonormal $\{|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, \dots, |\psi_n\rangle\}$ da lugar a una representación matricial de los operadores. La matriz asociada a un operador $\hat{A}$ se define por

$$\underline{\underline{A}} = \begin{pmatrix} \langle\psi_1|\hat{A}|\psi_1\rangle & \cdots & \langle\psi_1|\hat{A}|\psi_n\rangle \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \langle\psi_n|\hat{A}|\psi_1\rangle & \cdots & \langle\psi_n|\hat{A}|\psi_n\rangle \end{pmatrix} = \begin{array}{c|ccc} \hat{A} & |\psi_1\rangle & \cdots & |\psi_n\rangle \\ \hline \langle\psi_1| & A_{11} & \cdots & A_{1n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \langle\psi_n| & A_{n1} & \cdots & A_{nn} \end{array} \quad (39)$$

o también

$$\underline{\underline{A}} = \begin{pmatrix} \langle\psi_1| \\ \vdots \\ \langle\psi_n| \end{pmatrix} \hat{A} \begin{pmatrix} |\psi_1\rangle & \cdots & |\psi_n\rangle \end{pmatrix} \quad (40)$$

Las matrices actúan y cumplen las mismas propiedades que sus operadores asociados. De manera que, dados dos operadores $\hat{A}$ y $\hat{B}$ cualesquiera:

$$\hat{A} + \hat{B} = \hat{S} \Leftrightarrow \underline{\underline{A}} + \underline{\underline{B}} = \underline{\underline{S}} \quad \text{y} \quad \hat{A}\hat{B} = \hat{P} \Leftrightarrow \underline{\underline{A}}\underline{\underline{B}} = \underline{\underline{P}}. \quad (41)$$

El álgebra de las matrices equivale al álgebra de los operadores. En particular, podemos encontrar los valores y vectores propios resolviendo la ecuación matricial $\underline{\underline{A}}\underline{\underline{x}}_i = \lambda_i\underline{\underline{x}}_i$, donde $\underline{\underline{x}}_i$ es el vector propio asociado al autovalor λ_i .

Ejercicios

1. ¿Cuáles de los siguientes operadores son lineales? (a) $3x^2 d^2/dx^2$, (b) $()^2$, (c) $\exp$, (d) $\int dx$.
2. ¿Cuáles de los siguientes operadores son hermíticos? (a) d/dx , (b) id/dx , (c) $\vec{\nabla}$, (d) $i\vec{\nabla}$, (e) ∇^2 .
3. Sea $z = 2 + 3i$. Expresa el número en forma polar, $|z|e^{i\phi}$. Determina z^2 , $|z|^2$, y e^z .
4. (a) Encuentra el cuadrado del operador $\hat{A} = d/dx + \hat{x}$. (b) Si $\hat{D} = d/dx$ demuestra que $(\hat{D} + \hat{x})(\hat{D} - \hat{x}) = \hat{D}^2 - \hat{x}^2 - 1$. (c) Demuestra que $(\hat{A} + \hat{B})^2 = (\hat{B} + \hat{A})^2$ para cualesquiera dos operadores (lineales o no lineales). (d) ¿Bajo qué condiciones $(\hat{A} + \hat{B})^2$ es igual a $\hat{A}^2 + 2\hat{A}\hat{B} + \hat{B}^2$?
5. Determina cuáles de las siguientes funciones son propias del operador d^2/dx^2 y obtén el valor propio si ha lugar: Ae^{ax} , x^2 , $\sin(x)$, $\sin(ax) + \cos(ax)$.
6. Demuestra que la función $\cos(ax)\cos(by)\cos(cz)$ es función propia del operador ∇^2 . ¿Cuál es su valor propio?
7. Determina los valores propios de un operador lineal y hermítico tal que $\hat{\sigma}^2 = \hat{1}$. ¿Cuáles serían los valores propios si el operador fuese tal que $\hat{\sigma}^2 = \hat{\sigma}$?
8. El operador *transformada de Laplace* $\hat{\mathcal{L}}$ se define por $\hat{\mathcal{L}}f(x) = \int_0^\infty e^{-px} f(x) dx$, donde p es una constante positiva. (a) ¿Es $\hat{\mathcal{L}}$ lineal? (b) Evalúa $\hat{\mathcal{L}}(1)$. (c) Evalúa $\hat{\mathcal{L}}e^{ax}$ suponiendo que $p > a$.
9. Definimos el operador de *traslación* $\hat{T}_h$ como: $\hat{T}_h f(x) = f(x + h)$. (a) ¿Es $\hat{T}_h$ lineal? (b) Evalúa $(\hat{T}_1^2 - 3\hat{T}_1 + 2)x^2$.

10. Definimos el operador $e^{\hat{A}}$ por la ecuación

$$e^{\hat{A}} = \hat{1} + \hat{A} + \frac{\hat{A}^2}{2!} + \frac{\hat{A}^3}{3!} + \dots$$

Demostrar que $e^{\hat{D}} = \hat{T}_1$, donde $\hat{D} = d/dx$ y $\hat{T}_1$ es el operador traslación definido en el problema anterior.

11. Comprobar las siguientes propiedades de los conmutadores: $[\hat{A}, \hat{B}] = -[\hat{B}, \hat{A}]$; $[\hat{A}, \hat{A}^n] = 0$; $[k\hat{A}, \hat{B}] = k[\hat{A}, \hat{B}]$; $[\hat{A}, k\hat{B}] = k[\hat{A}, \hat{B}]$; $[\hat{A}, \hat{B} + \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}] + [\hat{A}, \hat{C}]$; $[\hat{A} + \hat{B}, \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{C}] + [\hat{B}, \hat{C}]$; $[\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} + \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}]$; $[\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B} + \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}]$.
12. Evaluar los conmutadores siguientes: (a) $[\hat{x}, \hat{p}_x]$; (b) $[\hat{x}, \hat{p}_x^2]$; (c) $[\hat{x}, \hat{p}_y]$; (d) $[\hat{x}, V(x, y, z)]$; (e) $[\hat{x}, \hat{T}]$; (f) $[\hat{x}, \hat{H}]$; (g) $[\hat{p}_x, \hat{p}_y]$; (h) $[\hat{p}_x, V(x, y, z)]$; (i) $[\hat{p}_x, \hat{T}]$; (j) $[\hat{p}_x, \hat{H}]$.
13. Partiendo de la relación entre las notaciones funcionales y de Dirac determina el resultado de $(\hat{A}\hat{B})^\dagger$ y de $(\hat{A} + \hat{B})^\dagger$. Demuestra también que un operador hermítico cumple $\hat{A}^\dagger = \hat{A}$.
14. Sean $\hat{\alpha}$ y $\hat{\beta}$ dos operadores hermíticos. (a) Demuestra que el operador producto $\hat{\alpha}\hat{\beta}$ es hermítico si $\hat{\alpha}$ y $\hat{\beta}$ conmutan. (b) Demuestra que $1/2(\hat{\alpha}\hat{\beta} + \hat{\beta}\hat{\alpha})$ es siempre hermítico.
15. Sea $\hat{\alpha}$ un operador hermítico. Demuestra que $\langle \hat{\alpha}^2 \rangle = \int |\hat{\alpha}\psi|^2 dq$ y, por lo tanto, $\langle \hat{\alpha}^2 \rangle \geq 0$.
16. **Método de ortonormalización de Gramm-Schmidt:** Sean $\{f_1, f_2, \dots, f_n\}$ un conjunto de funciones linealmente independientes cuyo solapamiento es, en general, no nulo: $\langle f_i | f_j \rangle = S_{ij} \neq 0$. Deseamos construir un nuevo conjunto $\{g_1, g_2, \dots, g_n\}$ de funciones ortonormalizadas que sirva como base del mismo espacio vectorial. Para ello definimos
 - (a) $N_1^{-1}g_1 = f_1$, donde N_1 es una constante que normaliza la función g_1 ,

- (b) $N_2^{-1}g_2 = f_2 - c_{12}g_1$, donde c_{12} se elige de modo que g_2 sea ortogonal a g_1 , y N_2 normaliza g_2 ,
- (c) $N_3^{-1}g_3 = f_3 - c_{13}g_1 - c_{23}g_2$, donde c_{13} y c_{23} hacen a la nueva función g_3 ortogonal a las anteriores g_1 y g_2 , y donde N_3 normaliza g_3 ,
- (d) y así sucesivamente.

Encuentra una expresión para los coeficientes c_{ij} y determina la forma general de una función arbitraria g_k .

17. Sea un conjunto de funciones $\{f_1, f_2, f_3\}$ con una matriz de solapamiento

$$\underline{\underline{S}} = \begin{pmatrix} 1 & 0.3 & 0.1 \\ 0.3 & 1 & 0.2 \\ 0.1 & 0.2 & 1 \end{pmatrix}.$$

Determina, utilizando el método de Gramm-Schmidt, un conjunto ortonormal $\{g_1, g_2, g_3\}$.

18. Considera dos estados estacionarios: $\Psi_1(q, t)$, de energía E_1 , y $\Psi_2(q, t)$, de energía $E_2 \neq E_1$. ¿Es $\Psi_1 + \Psi_2$ un estado posible del sistema? ¿Es un estado estacionario? ¿Y si $E_2 = E_1$?
19. Sea $\{|\psi_i\rangle\}_{i=1,2,\dots}$ un conjunto completo y ortonormal de funciones de un sistema. Sea $\underline{\underline{A}}$ la representación matricial del operador $\hat{A}$ en este conjunto. Demuestra que las operaciones entre matrices son un reflejo fiel de las operaciones entre sus operadores correspondientes.