

Física Cuántica

Un primer curso

Cuentos Cuánticos

Física Cuántica
Un primer curso

Física Cuántica

Un primer curso

Cuentos Cuánticos

Índice general

1..	<i>Introducción</i>	11
2..	<i>Conceptos Matemáticos</i>	13
2.1.	Objetos básicos de la Física Cuántica	13
2.2.	Producto interior	14
2.3.	Operadores	16
2.4.	Operadores: Propiedades	16
2.4.1.	Conmutador	17
2.4.2.	Propiedades exigidas a un operador	18
2.4.3.	Formas de algunos operadores relevantes en Cuántica. Principio de Correspondencia	19
2.5.	Problemas de Valores Propios o Autovalores	20
3..	<i>Postulados de la Mecánica Cuántica</i>	23
3.1.	Postulado I: Estado de un sistema	23
3.1.1.	Condiciones de Aceptabilidad de las Funciones de Onda	25
3.1.2.	Evolución temporal de los estados: Ecuación de Schrödinger	25
3.1.3.	Principio de Superposición	27
3.1.4.	Invariancia bajo cambios de fase	28
3.2.	Postulado II: Observables	28
3.3.	Postulado III: Problema de la Medida	29
3.4.	Postulado IV: Valores esperados	30
3.5.	Postulado V: Evolución temporal de estados	31
3.5.1.	Estados Estacionarios	31
3.5.2.	Relación entre estados estacionarios y la ESIT	31
4..	<i>Potenciales en una dimensión</i>	35
4.1.	La partícula libre	35
4.2.	Potencial caja cuadrada en una dimensión	37
4.2.1.	Energía del punto cero, estado fundamental y estados excitados	40

1. INTRODUCCIÓN

2. CONCEPTOS MATEMÁTICOS

Vamos a enfrentarnos al estudio de la Física Cuántica. Evidentemente la primera cuestión que debemos plantearnos es cómo representar matemáticamente los conceptos que describe esta teoría. Descubriremos que la matemática involucrada en la descripción de los fenómenos cuánticos no es la que usualmente se estudia en los cursos de Física General.

El interés de estudiar la Física Cuántica para un químico es evidente, la constitución atómica, el estudio del enlace químico, reactividad, etc, no se hubieran podido dilucidar sin la participación de las ideas cuánticas. Sin embargo la presentación matemática de la Física Cuántica hace que su estudio sea problemático para los estudiantes de Química. En este capítulo vamos a intentar presentar de la forma más simple posible la formulación necesaria para un estudio elemental de la Física Cuántica. Sin duda, este capítulo es el más importante del curso. Un buen entendimiento de los objetos y operaciones que vamos a describir a continuación asegura un manejo solvente del resto de temas. Por ello haremos una presentación muy elemental, intentando justificar en cada momento las definiciones empleadas y desarrollando explícitamente las expresiones con las que trabajaremos.

A lo largo del capítulo iremos señalando todos los puntos esenciales que hay que recordar.

2.1. *Objetos básicos de la Física Cuántica*

De todos es bien sabido que la física clásica, la que no es cuántica, se describe en base a funciones. De dichas funciones podemos extraer cualquier tipo de información que nos interese, posiciones, velocidades, energías, etc. Sin embargo en la Física Cuántica, y lo estudiaremos en un capítulo posterior, esto no es posible. Al decidir estudiar una cierta magnitud sobre un sistema cuántico hace que otras magnitudes no estén determinadas, (¿quién no ha oído hablar de la posición y la velocidad?).

Para empezar hemos de definir qué vamos a entender por estado cuántico. Más adelante representaremos dichos estados mediante objetos matemáticos denominados funciones de onda, pero en este punto daremos una idea general.

Estados cuánticos: Un estado es todo conocimiento que es posible obtener de un determinado sistema a través de las medidas que podemos realizar sobre él.

Como veremos, un punto esencial de un tratamiento cuántico es que no es posible extraer el valor de cualquier magnitud arbitraria, es decir, aparecen incompatibilidades entre distintos observables, cosas que podemos medir. Esto se refleja en el hecho de que el conocimiento de uno de estos observables impide el conocimiento de otro, más adelante veremos como se implementa este hecho en el formalismo que estamos presentando.

Un estado cuántico se representa por funciones complejas, (las funciones de onda que describiremos más adelante). Estas se consideran vectores en un espacio vectorial denominado espacio de Hilbert.

No entraremos a describir esta formulación empleando los mencionados espacios de Hilbert porque es muy formal. Pero si hemos de recordar lo siguiente:

Dado que los estados cuánticos se consideran vectores emplearemos con ellos todos los conceptos asociados a vectores. Hablaremos de estados ortogonales, de estados propios, de producto escalar interno, etc.

Por ejemplo, se verificarán las propiedades elementales de los vectores:

- Si f y g son dos funciones complejas que representa un estado, $(f + g)$ es otra función que representa otro estado.
- Si f es una función compleja que representa un estado y a es un número complejo, af es otra función que representa un estado.

Notación de Dirac: Esta notación es ideal para expresar y aligerar la escritura de las distintas operaciones que iremos definiendo a lo largo de este curso. (Generalmente los estados se representarán por letras del alfabeto griego)

Una función ψ se expresará como $|\psi\rangle$, que denominaremos ket. Dado que estas funciones en general serán complejas, definiremos la función complejo conjugada ψ^* como $\langle\psi|$, que denominaremos bra.

2.2. *Producto interior*

El producto interior definido entre estados, (equivale al producto escalar), es una operación que toma dos funciones de estado y nos devuelve un número, en general complejo.

La definición del producto interior tiene la forma:

$$\langle \phi | \psi \rangle = \int_V \phi^*(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}, t) dV, \quad (2.1)$$

donde la integral está evaluada en un determinado volumen espacial, y hemos expresado las funciones con la dependencia en el espacio y el tiempo.

Propiedades

1. $\langle \phi | \psi \rangle^* = \langle \psi | \phi \rangle$
2. $\langle a\phi | \psi \rangle = a^* \langle \phi | \psi \rangle$
3. $\langle \phi | a\psi \rangle = a \langle \phi | \psi \rangle$
4. $\langle \phi | \psi_1 + \psi_2 \rangle = \langle \phi | \psi_1 \rangle + \langle \phi | \psi_2 \rangle$
5. $\langle \psi | \psi \rangle \geq 0$ donde $\langle \psi | \psi \rangle = 0 \Leftrightarrow \psi = 0$

En estas propiedades, a es un número complejo. Además si observamos la propiedad 5 y usamos la definición 2.1 veremos que es producto interior de una función de estado por sí misma da como resultado un número real.

El producto interior tendrá una interpretación física muy bien establecida. Pero desde un punto de vista matemático se ha de entender como la proyección de la función ψ sobre la función ϕ .

Ejercicio: Demostrar estas propiedades usando la definición de producto interno.

Hay una serie de conceptos y notación que hemos de conocer, son los siguientes:

- Diremos que un estado, o función de onda, está normalizado si cumple: $\langle \psi | \psi \rangle = 1$
- Diremos que dos estados, o funciones de onda, son ortogonales si cumplen: $\langle \phi | \psi \rangle = 0$
- Diremos que un conjunto de funciones $\{\psi_i\}$, forma un conjunto ortonormal si cumplen: $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$

La última propiedad se ha de entender del siguiente modo: ***El producto de funciones iguales da 1, el producto de dos funciones distintas da 0***

2.3. Operadores

Sobre un sistema físico en un estado descrito por una función podemos actuar, bien haciendo medidas del mismo, bien modificando alguno de sus parámetros. Para la representación de las actuaciones que podemos efectuar sobre un sistema emplearemos los objetos matemáticos conocidos como OPERADORES.

Un **operador** es un objeto matemático que actuando sobre una función nos da otra, según una cierta regla matemática.

Pensemos que tenemos un sistema en un estado definido por la función f , y ahora supongamos que tenemos un operador \hat{A} , (generalmente los operadores se denotarán con una letra en mayúscula y un gorro). La actuación del operador se expresa:

$$\hat{A}f = g, \quad (2.2)$$

donde g es una nueva función que representa otro estado del sistema.

Ejemplo:

Imaginemos que tenemos un operador que denominamos \hat{D} , y que se nos dice que actúa sobre las funciones siguiendo esta regla: $\hat{D}f(x) = \frac{df(x)}{dx}$. Ahora tomemos una función por ejemplo $f(x) = \text{sen}(x)$, y actuamos con el operador \hat{D} y por tanto:

$$\hat{D}f(x) = \frac{d}{dx}\text{sen}(x) = \text{cos}(x),$$

con lo que se hace evidente que en general la actuación de un operador sobre una función cambia a esta última.

Variable Dinámica: Nuestro objetivo es describir la física a niveles cuánticos. Lo que nos interesa es definir como medimos posiciones x , energías E , momentos p , etc, sobre los sistemas cuánticos. A un operador que represente una magnitud que podemos medir lo denominaremos **Observable**. Más adelante diremos como se describen estos observables de forma matemática.

2.4. Operadores: Propiedades

Hemos visto que los operadores representan lo que podemos hacer sobre un sistema. Además, a través de 2.2, vemos que actuar sobre un sistema, en general, cambiará su estado cuántico. (*Esto es muy importante, por ahora no es más que una consecuencia de la elección de operadores para referirnos a las acciones sobre los sistemas, más adelante veremos que esto tiene muchas*

implicaciones físicas. Es preferible que no continuéis hasta que hayáis asumido este punto).

Propiedades generales de los operadores

1. $(\hat{A} \pm \hat{B})f = \hat{A}f \pm \hat{B}f$
2. $\hat{A}(\hat{B}\hat{C}) = (\hat{A}\hat{B})\hat{C} = \hat{A}\hat{B}\hat{C}$
3. $\hat{A}^2 f = \hat{A}\hat{A}f$

En este punto pasaremos a describir una operación con operadores que será básica a lo largo del curso, el **Conmutador**. Hemos de aprender que no podemos obtener el valor de cualquier observable arbitrario sobre un sistema. Esto es debido a que los operadores, en general no conmutan, es decir, la aplicación sucesiva de dos operadores sobre una misma función en distinto orden de actuación no nos dará el mismo resultado final, por regla general.

2.4.1. Conmutador

Es una regla matemática que establece si dos operadores conmutan o no.

$$[\hat{A}, \hat{B}]f = \hat{A}(\hat{B}f) - \hat{B}(\hat{A}f) \quad (2.3)$$

Notas

1. El conmutador siempre ha de ser calculado usando una función de prueba. Aunque el resultado del conmutador es independiente de la función elegida para calcularlo.
2. Cuando $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$, diremos que los operadores conmutan. Si recordamos lo anteriormente comentado, esto implicará que la modificación que producen sobre el estado cuántico, no depende del orden con el que hagamos actuar a los operadores.
3. Cuando $[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0$, diremos que los operadores no conmutan. Esto implica que el estado cuántico al que llegamos a partir de la función de prueba, f en nuestro caso, depende del orden en el que hagamos actuar los operadores. Esta situación es nueva en física, en la física clásica uno podía medir posiciones, velocidades, energías, etc, en cualquier orden porque el estado no se vería modificado. En cuántica, sin embargo, el orden es crucial si los operadores no conmutan. Veremos que esto está relacionado con el Principio de Indeterminación.

Propiedades de los conmutadores

1. $[A, A] = 0$
2. $[A, B] = -[B, A]$
3. $[A, F(A)] = 0$
4. $[A, B + C] = [A, B] + [A, C]$
5. $[A, BC] = B[A, C] + [A, B]C$
6. $[AB, C] = A[B, C] + [A, C]B$

Ejercicio: Comprobar estas propiedades.

2.4.2. Propiedades exigidas a un operador

Evidentemente el término operador es un término matemático. Nosotros queremos hacer física, y es más, queremos representar las actuaciones físicas sobre un sistema empleando operadores. ¿Son válidos todos los operadores para describir magnitudes observables?. La respuesta es no, para que un operador represente un observable hay que exigirle las siguientes propiedades:

1. Linealidad: Diremos que un operador \hat{A} es lineal si cumple simultáneamente:

$$\begin{aligned}\hat{A}(f + g) &= \hat{A}f + \hat{A}g \\ \hat{A}(cf) &= c\hat{A}f,\end{aligned}\tag{2.4}$$

donde c es un número complejo.

2. Hermiticidad: Dado un operador \hat{A} , podemos calcular su operador hermítico o adjunto asociado, \hat{A}^* . (La forma de determinar el hermítico asociado a un operador se hará de forma explícita en un problema, ahora simplemente hemos de conocer que dado un operador encontraremos otro asociado a él que denominamos hermítico asociado). Ahora bien, si se cumple

$$\hat{A}^* = \hat{A},\tag{2.5}$$

diremos que \hat{A} es un operador Hermítico.

Hay que llevar cuidado con esto de los operadores hermíticos porque empleamos la misma palabra para dos cosas distintas:

Dado un operador podemos encontrar su hermítico asociado. Si un operador y su hermítico asociado coinciden, se dice que el operador es hermítico.

Cosas del lenguaje.

Nota: Hermítico de un operador

Debido a que en principio podemos tener problemas para captar este concepto voy a procurar describir como hemos de actuar en los problemas paso a paso:

- Dado un operador \hat{A} , que actúa sobre funciones complejas, podemos definir un operador asociado, SU OPERADOR HERMÍTICO, \hat{A}^*
- Supongamos que tenemos una función de estado ψ . Sobre esta función de estado actuamos con el operador \hat{A} , obteniendo $\hat{A}\psi$. Por supuesto, esta es una nueva función de estado, denotemosla por $\hat{A}\psi = \chi$.
- Ahora vamos a calcular el producto interior de la función χ con una función ϕ .

$$\langle \phi | \chi \rangle = \langle \phi | \hat{A} \psi \rangle = \int \phi^* \hat{A} \psi dV$$

- Para calcular el operador hermítico asociado a \hat{A} , calcularemos:

$$\langle \phi | \hat{A} \psi \rangle^* = \langle \psi | \hat{A}^* | \phi \rangle,$$

es decir, calculamos el complejo conjugado de la integral anterior, y ese resultado nos dirá cuál es el operador hermítico asociado al original.

- En el caso de que se cumpla:

$$\langle \psi | \hat{A} | \phi \rangle = \langle \phi | \hat{A} | \psi \rangle^*,$$

diremos que el operador es hermítico.

2.4.3. Formas de algunos operadores relevantes en Cuántica. Principio de Correspondencia

Hasta ahora todo ha sido muy genérico, nos estamos dotando de un lenguaje que explotaremos durante todo el curso y no dudar con estos términos y con las propiedades hará que la cuántica aparezca natural. En este punto vamos a expresar cómo son algunos de los operadores que vamos a emplear durante el curso.

- Posición $x \rightarrow \hat{x}$.

$$\hat{x}\psi(x, t) = x\psi(x, t), \tag{2.6}$$

actúa multiplicando la función por x .

- Momento: $p = mv \rightarrow \hat{p}$.

$$\hat{p}\psi(x, t) = -i\hbar \frac{d}{dx}\psi(x, t), \quad (2.7)$$

actúa derivando la función en la dirección indicada.

- Energía total: $E \rightarrow \hat{E}$.

$$\hat{E}\psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\psi(x, t) \quad (2.8)$$

El resto de los operadores que vamos a encontrarnos durante el curso serán combinaciones de estos dos. Por lo tanto, a medida que los encontremos los iremos definiendo.

2.5. Problemas de Valores Propios o Autovalores

Como ya hemos señalado, al hacer actuar un operador sobre una función de estado obtenemos otra función. Sin embargo, para cada operador podemos encontrar un conjunto de funciones que responden de una forma muy característica a su actuación. A saber, dichas funciones responden al operador devolviendo la misma función multiplicada por un número, en general complejo.

A este conjunto de funciones se las denomina **Funciones Propias** (Autofunciones). A los números que multiplican dichas funciones propias tras la actuación del operador los denominaremos, **Valores propios** (autovalores).

La representación matemática de este hecho se resume en la siguiente expresión. Dado un operador \hat{A} , habrá un conjunto de funciones $\{f_a\}$, donde las a son números complejos que identifican que valor propio toma la función que estamos considerando, de forma que:

$$\hat{A}f_a = af_a \quad (2.9)$$

Propiedades de las funciones y valores propios

1. $A\psi_a = a\psi_a$
2. $A^n\psi_a = a^n\psi_a$
3. $F(A)\psi_a = F(a)\psi_a$

La última propiedad merece una explicación, a veces los operadores aparecen en funciones, por ejemplo, supongamos que tenemos el operador \hat{A} , y que estamos trabajando con una función propia de dicho operador ψ_3 . Esto significa que: $\hat{A}\psi_3 = 3\psi_3$. Ahora nos dicen, que usemos el operador $\text{sen}(\hat{A})$. Pues bien, la actuación de este operador, que es el seno del operador original, sobre la ψ_3 no es más que $\text{sen}(\hat{A})\psi_3 = \text{sen}(3)\psi_3$.

Estas propiedades hay que manejarlas con soltura ya que simplifican los cálculos en los que son manejables.

Otra cuestión central en referencia a los problemas de valores propios, es la concerniente a los siguientes teoremas.

Teorema I: Los autovalores de un operador hermítico son reales.

Teorema II: Las autofunciones correspondientes a distintos autovalores de un operador hermítico son ortonormales.

Ejercicio: Demostrar los dos teoremas anteriores y discutir su importancia.

Nota sobre funciones propias

Las funciones propias de un observable es un conjunto de funciones ortonormales. Esto implica que se pueden entender como una base de funciones de estado, es decir, cualquier función que represente un estado se podrá escribir como combinación lineal de las funciones propias de un observable. (Recordemos que un observable es un operador lineal y hermítico). Vamos a desglosar que significa este comentario:

- Tenemos un observable \hat{A} .
- El conjunto de funciones propias de \hat{A} es $\{\psi_a\}$, es decir, $\hat{A}\psi_a = a\psi_a$.
- Tenemos una función Φ , que no es propia de \hat{A} , es decir, $\hat{A}\Phi \neq c\Phi$.
- Pero siempre podremos expresar Φ del siguiente modo: $\Phi = \sum_a C_a \psi_a$.

Aquí se pone de manifiesto algo muy importante: **La combinación lineal de funciones propias de un observable no es, en general, función propia del mismo.**

Y otra cuestión importante, que nos detendremos en ella el próximo capítulo, es que siempre que dos observables conmuten pueden compartir una base común de funciones propias.

3. POSTULADOS DE LA MECÁNICA CUÁNTICA

En este tema estudiaremos las bases de la mecánica cuántica. Para ello presentaremos los postulados básicos para entenderla y para poder afrontar posteriormente el estudio de sistemas atómicos.

Dichos postulados nacen de la experiencia y están totalmente confirmados durante los últimos 100 años. La física cuántica es la teoría física que permite estudiar los átomos, sus enlaces y las estructuras moleculares. Gracias a la física cuántica podemos inferir, desde la tabla periódica hasta la reactividad de los compuestos orgánicos. Sin la participación de esta teoría la química no tendría el sustento teórico necesario para asegurar que sus leyes gozan de la generalidad que se requiere a toda teoría científica.

Un detalle importante en lo que sigue es el siguiente, los postulados se han de aprender, es decir, el esfuerzo de estudiar unos postulados no está en la comprensión que tengamos de los mismos sino en la habilidad de asumirlos. Evidentemente asumir unos postulados estaría fuera de todo lugar si no estuvieran refrendados por una severa comprobación experimental. En otras palabras, el trabajo esencial en este capítulo es el de conocer y asumir los postulados tal y como se explican. Posteriormente veremos como dichos postulados consiguen explicar las características atómicas, desde los niveles de energía de los electrones en los átomos hasta la estabilidad y aromaticidad de los compuestos orgánicos.

3.1. *Postulado I: Estado de un sistema*

Como hemos comentado en el capítulo anterior para determinar las magnitudes que podemos medir en un sistema, los observables, hemos de hacer actuar los operadores sobre las funciones de onda. Estas funciones contienen toda la información física del sistema. Pero debido a que los operadores no conmutan entre sí, hemos de elegir que información queremos extraer de un sistema. Al elegir una determinada magnitud a medir, un determinado observable, nos condiciona a que únicamente podamos extraer la información asociada a observables que conmutan con el mismo. Por lo tanto, **El estado accesible de un sistema vendrá determinado por todos los observables compatibles entre sí que podamos definir, lo que se conoce**

como Conjunto Completo de Observables que Conmutan

Postulado I:

Un estado de N -partículas vendrá completamente descrito por la función de onda:

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n; t)$$

Dicha función de onda nos proporcionará la evolución temporal del estado de un sistema. La información física contenida en la misma se extrae a través de su módulo al cuadrado:

$$|\psi(\vec{r}, t)|^2$$

Interpretación de Born:

El módulo al cuadrado de la función de onda es la probabilidad, por unidad de volumen, de encontrar a una partícula. A esta cantidad la denominaremos, densidad de probabilidad.

$$P(\vec{r}, t) = |\psi(\vec{r}, t)|^2, \quad (3.1)$$

dado que la función de onda es compleja, generalmente, esta expresión significa, $|\psi(\vec{r}, t)|^2 = \psi^* \psi$.

En caso de que queramos localizar la partícula en un volumen V , efectuaremos la siguiente integral:

$$\int_V |\psi(\vec{r}, t)|^2 dV = \int_V \psi^* \psi dV \quad (3.2)$$

Ahora tratemos de responder a la siguiente pregunta: ¿Qué probabilidad tengo de encontrar a una partícula en algún punto del espacio? Evidentemente, tengo la certeza de que la partícula se encontrará en algún punto, por lo tanto la respuesta es 1. Eso se traduce en que las funciones de onda han de estar normalizadas, es decir, la integral en todo el espacio de su módulo al cuadrado ha de ser la unidad.

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \psi dV = 1 \quad (3.3)$$

Esta condición es esencial para que una función pueda ser considerada representante de un estado cuántico de un sistema, pongamos por ejemplo un electrón.

3.1.1. Condiciones de Aceptabilidad de las Funciones de Onda

Dada una función compleja, ¿cómo podemos decidir si puede representar un estado cuántico?. Para resolver este dilema se dan las siguientes condiciones:

1. La función ha de ser continua en todo su rango.
2. La función ha de ser univaluada. Con esto nos aseguramos que sólo tenemos una probabilidad de encontrar la partícula en cada punto del espacio.
3. La función ha de tener derivada y además ha de ser continua.
4. La función ha de anularse en el infinito.
5. La función ha de ser de cuadrado integrable. Eso se expresa diciendo que la función es de clase L^2 .

3.1.2. Evolución temporal de los estados: Ecuación de Schrödinger

Nuestro interés es describir el estado de un sistema, y eso está dado por las funciones de onda, $\psi(\vec{r}, t)$. Pero también queremos decidir como evoluciona ese estado en el tiempo, para ello hemos de encontrar la ecuación que rige dicha evolución. Para llegar a ella vamos a hacer un recordatorio elemental de la física general.

En física hay una magnitud muy importante que nos ayuda a predecir el comportamiento de un sistema, y es su energía. Como es bien conocido en física, la energía es una cantidad que se conserva, los procesos se producen de tal modo que la energía total de un sistema es constante en el tiempo. Pero también sabemos que la energía se puede transformar de un tipo en otro. En los casos que se nos van a presentar en este curso vamos a estudiar sistemas que están ligados, es decir que interaccionan, a través de campos conservativos, el más característico el campo electrostático entre el núcleo y los electrones. Y como es bien sabido un campo conservativo lleva asociada una energía potencial. Dicha energía potencial nos dicta la forma que tienen las partes de un sistema de interactuar entre sí. Por lo tanto, para describir el contenido energético de un sistema tendremos que tener en cuenta:

1. Cada partícula que se esté moviendo llevará asociada una energía cinética, $T = \frac{1}{2}mv^2$, siendo m la masa de la partícula y v su velocidad.

2. Como sabemos, tenemos una cantidad denominada momento lineal de la partícula que es: $p = mv$. Por lo tanto, podemos expresar la energía cinética como: $T = \frac{p^2}{2m}$.
3. Si tenemos una partícula que está sometida a un campo conservativo, por ejemplo un electrón moviéndose alrededor de un núcleo, presentará una energía potencial: $U = U(\vec{r})$. Podemos observar que en los campos conservativos la energía potencial únicamente depende de la posición de las partículas involucradas. *En el caso de la energía potencial eléctrica entre protones y electrones tendremos: $U = K \frac{q_p q_e}{r}$*
4. Y como estamos en una situación conservativa, la suma de energía cinética y potencial ha de ser una constante en el tiempo: $E = T + U$, que es lo que se denomina energía total del sistema.

Es evidente que tanto la energía total E , como la energía cinética T y la potencial U , son observables. Podemos medirlas en los sistemas, por lo tanto les asociaremos unos operadores cuánticos (lineales y hermíticos). (*Un detalle de notación es el siguiente, como la asociación $T+U$ es tan común, le daremos un nombre especial, el Hamiltoniano, $H = T + U$.) ¿Cómo hacemos tal asociación?. Empleando el principio de correspondencia, 2.4.3.*

Ejercicio: Empleando el principio de correspondencia dar los operadores cuánticos asociados a T , U y H .

Debido a que la evolución temporal de un sistema ha de ser tal que la energía total se mantenga constante, la ecuación $E = T + U (= H)$, condensa toda la información sobre la posible evolución del mismo.

Así la ecuación de Schrödinger será:

$$\hat{H}\psi = \hat{E}\psi \quad (3.4)$$

Que toma la siguiente forma:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{r}, t) + U(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t), \quad (3.5)$$

notemos como en esta ecuación hemos considerado la posibilidad de tener una energía potencial dependiente del tiempo. Esto nos generaliza la ecuación pero no modifica en absoluto la deducción que hemos hecho de ella. Posteriormente veremos que ocurre cuando el potencial depende exclusivamente de las posiciones.

Una vez que hemos deducido la ecuación que muestra la evolución temporal de los estados cuánticos, que vienen representados por funciones de onda, vamos a presentar otro principio muy importante en teoría cuántica.

3.1.3. Principio de Superposición

Tengamos un sistema sometido a una interacción, que vendrá determinada por una energía potencial asociada, por lo tanto los estados posibles para este sistema serán los que sean solución de la ecuación de Schrödinger, 3.5.

Ahora supongamos que tenemos dos funciones ψ_1 y ψ_2 que son solución de la ecuación de Schrödinger, y por tanto son estados del sistema.

$$\hat{H}\psi_1 = \hat{E}\psi_1$$

$$\hat{H}\psi_2 = \hat{E}\psi_2$$

Supongamos que construimos una función como combinación lineal de las dos anteriores: $\psi = \alpha_1\psi_1 + \alpha_2\psi_2$, donde las α son números complejos. Esta función también será solución de la Ecuación de Schrödinger y por tanto función de estado aceptable del sistema. Es fácil ver que esto es así ya que los observables son operadores lineales:

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi - \hat{E}\psi &= \hat{H}(\alpha_1\psi_1 + \alpha_2\psi_2) - \hat{E}(\alpha_1\psi_1 + \alpha_2\psi_2) = & (3.6) \\ &= \hat{H}(\alpha_1\psi_1) + \hat{H}(\alpha_2\psi_2) - \hat{E}(\alpha_1\psi_1) - \hat{E}(\alpha_2\psi_2) = \\ &= \alpha_1(\hat{H}\psi_1 - \hat{E}\psi_1) - \alpha_2(\hat{H}\psi_2 - \hat{E}\psi_2) = 0 \end{aligned}$$

En general se puede expresar:

$$|\Phi\rangle = \sum_i \alpha_i |\psi_i\rangle \quad (3.7)$$

Ahora supongamos que tenemos el conjunto de funciones propias del \hat{H} , lo denotaremos por $\{|\psi_i\rangle\}$. Supongamos que tenemos una función de onda $|\Phi\rangle$ que la expresamos como combinación lineal de las funciones propias del Hamiltoniano. (Para simplificar vamos a suponer que únicamente tenemos tres funciones propias, $\{|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, |\psi_3\rangle\}$).

$$|\Phi\rangle = \alpha_1|\psi_1\rangle + \alpha_2|\psi_2\rangle + \alpha_3|\psi_3\rangle$$

Dado que las $\{\psi_i\}$ es un conjunto ortonormal, para calcular la probabilidad de encontrar el sistema en el estado $|\psi_i\rangle$, calcularemos la proyección del estado $|\Phi\rangle$ sobre $|\psi_i\rangle$:

$$|\langle\psi_i|\Phi\rangle|^2 = P_i \quad (3.8)$$

Ejercicio: Calcular la probabilidad de que el estado $|\Phi\rangle$ esté en el estado $|\psi_1\rangle$.

Nota: Hemos de recordar que un requerimiento importante en la teoría cuántica es que los estados estén normalizados. Por lo tanto, dado el estado $|\Phi\rangle$ hemos de comprobar que está normalizado. Ahora calculemos el módulo de dicho estado.

3.1.4. Invariancia bajo cambios de fase

Este punto tiene bastante importancia para los problemas a los que nos vamos a enfrentar en este curso. Por este motivo vamos a hacer una descripción del significado de la invariancia de la probabilidad, o densidad de probabilidad, bajo un cambio de fase de la función de onda asociada a un estado de un sistema.

Fases Puras: Denominaremos fase pura, o simplemente fase, a cualquier función exponencial imaginaria pura:

$$e^{i\alpha}, \quad (3.9)$$

donde α puede ser una constante o una función de cualquier tipo por complicada que sea.

Como hemos visto, la densidad de probabilidad se expresa por $P = \psi^* \psi$.

Ahora tomemos la función de onda ψ y modifiquemosla con una fase $e^{i\alpha}$, es decir, definimos $\psi' = e^{i\alpha} \psi$. Si calculamos la densidad de probabilidad asociada a la nueva función de onda encontraremos:

$$\begin{aligned} P' &= \psi'^* \psi' = (e^{i\alpha} \psi)^* e^{i\alpha} \psi = \\ &= \psi^* e^{-i\alpha} e^{i\alpha} \psi = \psi^* \psi = P \end{aligned} \quad (3.10)$$

3.2. Postulado II: Observables

Todo observable estará representado por un operador hermítico y lineal.

Con la condición de linealidad nos asegura que tenemos un principio de superposición. Esto es muy importante para poder definir estados superpuestos. Es lo que técnicamente se conoce como interferencia de estados.

Con la condición de que el operador sea hermítico nos aseguramos que sus valores propios sean reales. Es decir, podrán representar resultados de las medidas efectuados por aparatos experimentales, que evidentemente dan resultados reales.

3.3. Postulado III: Problema de la Medida

Este postulado es el que presenta mayor problema a la hora de entenderlo, precisamente por eso, no hay que entenderlo. Simplemente hemos de asumir que el mundo cuántico se comporta así, aunque no sea evidente para nosotros ya que no es un resultado que tenga una concordancia con nuestra experiencia cotidiana.

Postulado: Los únicos resultados de las medidas asociadas al observable \hat{A} son sus valores propios.

¿Esto que significa?

Pues intentaré aclararlo punto por punto:

1. Supongamos que tenemos un estado cuántico Φ que describe el estado de un sistema.
2. Sobre este sistema queremos medir una magnitud observable representada por el operador \hat{A} .
3. Encontramos que Φ no es función propia de \hat{A} .
4. Tomamos dicho estado y lo expresamos como combinación lineal de las funciones de \hat{A} . Por simplicidad vamos a suponer que este operador sólo tiene tres funciones propias $\{\psi_{a_1}, \psi_{a_2}, \psi_{a_3}\}$. Por lo tanto, expresaremos:

$$\Phi = \alpha_1\psi_{a_1} + \alpha_2\psi_{a_2} + \alpha_3\psi_{a_3}$$

5. Si efectuamos una medida sobre el sistema los valores posibles de la misma serán, en virtud del postulado, los valores propios del operador:

Tab. 3.1: Posibles medidas del observable \hat{A}

Resultado de la Medida	Probabilidad de Obtener la Medida	Estado final del sistema
a_1	P_1	ψ_{a_1}
a_2	P_2	ψ_{a_2}
a_3	P_3	ψ_{a_3}

6. Para efectuar el cálculo de la probabilidad de que el estado inicial nos lleve a un determinado estado propio se calcula como:

$$P_i = |\langle \psi_{a_i} | \Phi \rangle|^2 = |\alpha_i|^2 \quad (3.11)$$

Nota: Hemos de comprobar siempre que nuestros estados están normalizados a la hora de afrontar este tipo de problemas.

Hemos de notar que el dicho extendido de que la física cuántica se basa en probabilidades realmente sólo tiene sentido a la hora de extraer resultados de las medidas. Es decir, dado un estado arbitrario no podemos decir a priori qué resultado obtendremos en una medida individual sobre el sistema. Lo que sí podremos decir es con qué probabilidad obtendremos las posibles medidas, que son los valores propios del observable, y es aquí donde entran las probabilidades en cuántica. Hasta este momento no habíamos mencionado nada extraño en la cuántica, habíamos definido las funciones de onda y hemos indicado como evolucionan a través de una ecuación diferencial. Esta situación es idéntica a la que se nos presenta en la física clásica, sin embargo, este postulado es el que condensa toda la problemática cuántica ya que nos dice que al efectuar una medida sobre un estado Φ arbitrario este salta aleatoriamente a un estado propio del observable con el que estamos midiendo y que sólo podemos conocer la probabilidad con la que irá a cada uno de ellos.

3.4. Postulado IV: Valores esperados

Ya hemos visto que las medidas en física cuántica van pesadas por la probabilidad de obtenerlas y que únicamente podemos obtener los valores propios del observable que vayamos a medir. ¿Esto implica que nunca podremos predecir el resultado de una medida?

Si nos preguntamos sobre una única medida en un único sistema, la respuesta es no. Ahora bien, cuando trabajamos con sistemas cuánticos en realidad siempre tendremos una muestra muy elevada de los mismos y entonces, si inicialmente todos los sistemas están en el mismo estado, lo que sí podemos predecir es el valor promedio o valor esperado de la medida.

Supongamos que tenemos un conjunto de sistemas idénticos todos preparados en el estado Ψ , y sobre estos sistemas efectuamos una medida del observable \hat{A} , definiremos el valor esperado de dicho observable del siguiente modo:

$$\langle \hat{A} \rangle_{\Psi} = \frac{\langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (3.12)$$

Esta cantidad es, efectivamente un valor real. Y hay que tener cierta atención ya que no ha de coincidir con ningún valor posible de las medidas ya que es una media ponderada por la probabilidad de obtener cada autovalor.

Ejercicio: Expresar y discutir las distintas formas del valor esperado de un observable. Demostrar que es un valor real y su forma cuando el estado está normalizado.

3.5. Postulado V: Evolución temporal de estados

Los estados cuánticos presentan una evolución que viene determinada por la Ecuación de Schrödinger, 3.5.

La ecuación de Schrödinger que hemos presentado es la más general posible. Para nuestros propósitos en este curso vamos a tratar con una versión simplificada de la misma, la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, (ESIT). Esta ecuación se caracteriza porque la energía potencial que aparece en la misma es independiente del tiempo, solamente depende de posiciones.

3.5.1. Estados Estacionarios

Denominaremos un estado cuántico estacionario cuando se pueda factorizar su dependencia temporal en una fase. Es decir, si la función de onda de un estado es $\Psi(x, t)$, será un estado estacionario si lo podemos escribir como:

$$\Psi(x, t) = \psi(x)e^{-\frac{i}{\hbar}Et}, \quad (3.13)$$

donde E es una constante que jugará el papel de la energía del estado estacionario en cuestión.

Nota:

Hemos de notar que LOS ESTADOS ESTACIONARIOS SI DEPENDEN DEL TIEMPO. Ya que es frecuente pensar que en los estados estacionarios no dependen del tiempo es muy importante que esto quede claro desde un principio. Lo que hay que recordar es justamente que los estados estacionarios son aquellos donde su dependencia temporal se presenta en una fase pura.

3.5.2. Relación entre estados estacionarios y la ESIT

Vamos a resolver la ecuación de Schrödinger cuando el potencial al que está sometido una partícula, V , es independiente del tiempo, $\frac{dV}{dt} = 0$. Para simplificar las expresiones vamos a considerar un problema en una única dimensión, el eje X , es decir, el potencial únicamente depende de la posición en dicho eje, $V = V(x)$.

Como sabemos la situación que nos planteamos es resolver la siguiente ecuación entre operadores:

$$\hat{H}\Psi(x, t) = \hat{E}\Psi, \quad (3.14)$$

hemos de tener claro que en este caso la energía es un operador que viene dado por el principio de correspondencia 2.4.3.

Escribamos esta ecuación en su forma extendida:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\hat{P}^2}{2m} + V(x)\right)\Psi(x, t) &= i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(x, t) \\ -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + V(x)\Psi &= i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} \end{aligned}$$

Lo que observamos es que tenemos una ecuación diferencial donde uno de los términos solo involucra términos de derivada respecto a la coordenada espacial y el potencial, que no depende del tiempo, y el otro tiempo es una derivada respecto al tiempo. Cuando en una ecuación diferencial podemos separar las distintas coordenadas decimos que se puede resolver por el método de **separación de variables**. Pasaremos a describir este método paso a paso ya que será utilizado en más ocasiones a lo largo de este curso.

Método de separación de variables:

- Ya que la contribución de las derivadas respecto al espacio y al tiempo se pueden separar en la ecuación podemos pensar que la función solución se puede expresar como el producto de dos funciones, una que depende exclusivamente de la posición y otra que depende exclusivamente del tiempo: $\Psi(x, t) = \psi(x)f(t)$
- Introducimos esta posible solución a la ecuación en la misma de forma que obtenemos:

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi(x)f(t)}{\partial x^2} + V(x)\psi(x)f(t) &= i\hbar\frac{\partial\psi(x)f(t)}{\partial t} \\ -\frac{\hbar^2}{2m}f(t)\frac{\partial^2\psi(x)}{\partial x^2} + V(x)\psi(x)f(t) &= i\hbar\psi(x)\frac{\partial f(t)}{\partial t} \end{aligned}$$

- Ahora dividimos esta última expresión, donde hemos sacado de las derivadas aquellas funciones que no dependen de la variable sobre la que derivamos, por la función $\Psi = \psi(x)f(t)$:

$$\frac{1}{\psi(x)f(t)}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}f(t)\frac{\partial^2\psi(x)}{\partial x^2} + V(x)\psi(x)f(t)\right) = \frac{1}{\psi(x)f(t)}\left(i\hbar\psi(x)\frac{\partial f(t)}{\partial t}\right) \quad (3.15)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{\psi(x)}\frac{\partial^2\psi(x)}{\partial x^2} + V(x) = i\hbar\frac{1}{f(t)}\frac{\partial f(t)}{\partial t} \quad (3.16)$$

- Lo que hemos conseguido es que un miembro de la ecuación depende exclusivamente de posiciones y otro exclusivamente del tiempo. Matemáticamente para que estas expresiones puedan estar igualadas han de ser iguales a la misma constante. A esta constante la llamaremos E por razones que explicaremos más adelante, pero ya podemos anticipar que será la energía del sistema que estemos estudiando, (sometido a un potencial independiente del tiempo)

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi(x)} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + V(x) = E \quad (3.17)$$

$$i\hbar \frac{1}{f(t)} \frac{\partial f(t)}{\partial t} = E. \quad (3.18)$$

Llegados a este punto podemos proponer una solución para la ecuación que involucra al tiempo, para la ecuación espacial hemos de conocer la forma que tiene el potencial para poder solucionarla y a esto es a lo que nos dedicaremos en los próximos capítulos. Así que dada la ecuación:

$$\frac{df(t)}{dt} = \frac{-i}{\hbar} E f(t), \quad (3.19)$$

observamos que la derivada de la función $f(t)$ nos vuelve a dar la misma función multiplicada por una constante $\frac{-i}{\hbar} E$. Ahora recordando que $\frac{de^{ax}}{dx} = ae^{ax}$, ya podemos proponer la solución para esta ecuación. (Nota: hemos cambiado las parciales por derivadas ordinarias ya que la función $f(t)$ únicamente depende del tiempo, esto no es algo muy grave si se nos olvida ;))

$$f(t) = e^{\frac{-iEt}{\hbar}}$$

Ahora podemos expresar la función solución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, $\Psi(x, t)$, como:

$$\Psi(x, t) = \psi(x) e^{\frac{-iEt}{\hbar}}$$

Y lo que encontramos es que toda la dependencia temporal está en forma de fase pura, por lo tanto:

LAS SOLUCIONES A LA ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER INDEPENDIENTE DEL TIEMPO SON ESTADOS ESTACIONARIOS

Calculemos ahora la densidad de probabilidad asociada a un estado estacionario. Recordemos que la densidad de probabilidad es el módulo al cuadrado de la función de onda:

$$\begin{aligned}
 \rho(x, t) &= |\Psi(x, t)|^2 \\
 &= \Psi^*(x, t)\Psi(x, t) \\
 &= \left(\psi(x)e^{\frac{-iEt}{\hbar}}\right)^* \left(\psi(x)e^{\frac{-iEt}{\hbar}}\right) \\
 &= e^{\frac{iEt}{\hbar}} \psi^*(x)\psi(x)e^{\frac{-iEt}{\hbar}} \\
 &= \psi^*(x)\psi(x) = \rho(x)
 \end{aligned}$$

Y aquí hemos llegado al punto esencial de los estados estacionarios que se pueden resumir en:

Los estados estacionarios son solución a la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo de forma que las funciones de onda dependen del tiempo, pero esta dependencia está en forma de fase pura y por lo tanto la densidad de probabilidad de un estado estacionario no depende del tiempo.

Llegados a este punto hemos planteado el problema general que nos vamos a plantear a lo largo de este curso que es resolver la parte independiente del tiempo de la ecuación de Schrödinger:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x), \quad (3.20)$$

donde es evidente que resolveremos esta ecuación para distintos potenciales independientes del tiempo. Esto es lo que nos vamos a plantear en los próximos capítulos.

4. POTENCIALES EN UNA DIMENSIÓN

Vamos a plantearnos la resolución de la ESIT en problemas en una dimensión donde el potencial es independiente del tiempo. Como hemos visto en el capítulo anterior estas ecuaciones tienen por soluciones los estados estacionarios. Generalmente los potenciales que nos vamos a plantear en las primeras secciones de este capítulo son ideales, es decir, no se dan en la naturaleza. Sin embargo son muy empleados en modelizar de forma sencilla algunos fenómenos que sí se presentan en la naturaleza. Por otro lado su importancia pedagógica es muy importante ya que en estos casos simples se ponen de manifiesto las diferencias entre la Física Clásica y la Cuántica de manera notoria.

4.1. La partícula libre

En este punto vamos a considerar una partícula libre. Decimos que una partícula es libre cuando está sometida a un potencial constante, $V = C$, recordando que la función potencial está definida salvo una constante siempre podemos reescalar todas las energías del problema (restarle una cantidad constante) de forma que el potencial que nos proponen lo podemos considerar nulo, $V = C - C = 0$.

Vamos a proponer la ecuación de Schrödinger para una partícula libre que se mueve en una dimensión, (el eje X por ejemplo):

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x). \quad (4.1)$$

Es importante que aprendamos a leer esta ecuación, lo primero que vemos es que la función $\psi(x)$ es de tal forma que su segunda derivada coincide con la función original salvo unas constantes. Este punto es esencial para proponer una solución.

Vayamos paso a paso:

1. Lo primero que hacemos es agrupar todas las constantes que tenemos en el problema en el miembro de la derecha:

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2}\psi = -k^2\psi. \quad (4.2)$$

2. Hemos identificado la siguiente constante: $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$
3. Llegados a este punto hemos de proponer una solución a la ecuación 4.2. Para ello recordamos que la derivada actuando sobre una función exponencial nos devuelve una exponencial. Por lo tanto vamos a proponer como solución general:

$$\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}. \quad (4.3)$$

Podeis confirmar que esta es solución general de la ecuación anterior.

4. Escribamos la solución completa recordando que la función de onda total de un estado estacionario lleva la dependencia temporal en forma de una fase pura, $e^{\frac{-iEt}{\hbar}}$:

$$\Psi(x, t) = Ae^{-ik(x - \frac{\hbar k}{2m}t)} + Be^{-ik(x + \frac{\hbar k}{2m}t)}. \quad (4.4)$$

Nota: Hemos de notar que ambas exponenciales son iguales salvo una diferencia en un signo en el interior del exponente.

Ejercicio: Encontrar la relación entre $\frac{\hbar k}{2m}$ y la velocidad de la partícula v .

Lo que hemos encontrado es que el exponente de la función de onda que representa a una partícula libre depende de la combinación $(x \pm vt)$, para una v constante ya que la partícula al no estar sometida a ningún potencial no modificará su velocidad. Pensemos que significa que hallamos obtenido esta dependencia. Parece que la función de onda de una partícula libre representa una onda que viaja en la dirección $\mp x$ con una velocidad v fija.

Por lo tanto:

- El factor $Ae^{-ik(x - \frac{\hbar k}{2m}t)}$, representa a una partícula moviéndose en el sentido positivo del eje X .
- El factor $Be^{-ik(x + \frac{\hbar k}{2m}t)}$, representa a una partícula moviéndose en el sentido negativo del eje X .

Dado que esta es la única diferencia en el comportamiento que puede tener una partícula libre podemos escribir la función de onda como:

$$\Psi_k(x, t) = Ae^{i(kx - \frac{\hbar k^2}{2m}t)}. \quad (4.5)$$

Y permitiendo que k tome valores positivos o negativos, $k = \pm \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$, lo que nos indicará el sentido de su movimiento.

¿Tiene sentido esta función de onda?

Veamos si podemos normalizar esta función. Como ya hemos indicado las funciones de onda han de estar normalizadas, es decir, han de cumplir: $\langle \Psi_k(x, t) | \Psi_k(x, t) \rangle = 1$. Vamos a tomar ahora la función de onda que soluciona la ecuación de Schrödinger de la partícula libre y vamos a intentar normalizarla ¹:

Ejercicio: Normalizar la función de onda de la partícula libre y discutir su resultado. (*Es interesante en pensarlo en términos de probabilidades y de su relación con el principio de indeterminación...*)

4.2. Potencial caja cuadrada en una dimensión

En este caso consideraremos una partícula de masa m confinada a moverse entre dos paredes infinitas de potencial tal y como se indica en la siguiente figura.

El potencial por tanto se expresa como:

$$V(x) = \begin{cases} \infty & x < 0 \\ 0 & 0 \leq x \leq L \\ \infty & x > L \end{cases} \quad (4.6)$$

Una vez establecido el potencial podemos escribir la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo asociada. En este caso lo importante es determinar qué efecto tienen las paredes infinitas en el movimiento de la partícula. Es evidente que cuando la partícula está entre $x = 0$ y $x = L$ no está sometida a ningún potencial, por lo tanto en dicho intervalo se comportará como una partícula libre. Por otro lado, la partícula nunca tendrá suficiente energía cinética como para poder ir más allá de los límites que presentan las paredes infinitas, es decir, el sistema está ligado a moverse entre $(0, L)$ en el eje X .

Con esta cadena de argumentos a lo que hemos llegado es a que nuestro problema es idéntico al de la partícula libre salvo por el hecho de que tenemos

¹ Cuando se habla de normalización de funciones de onda lo que ha de ocurrir es que la función que tenemos que normalizar cumpla:

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \Psi dx = N.$$

Es decir, la función ha de tener un módulo finito N . Con esto siempre podemos redefinir la función de la siguiente forma: $\Psi' = \frac{1}{\sqrt{N}} \Psi$. Es un ejercicio fácil demostrar que con esta manipulación obtenemos una función de onda normalizada.

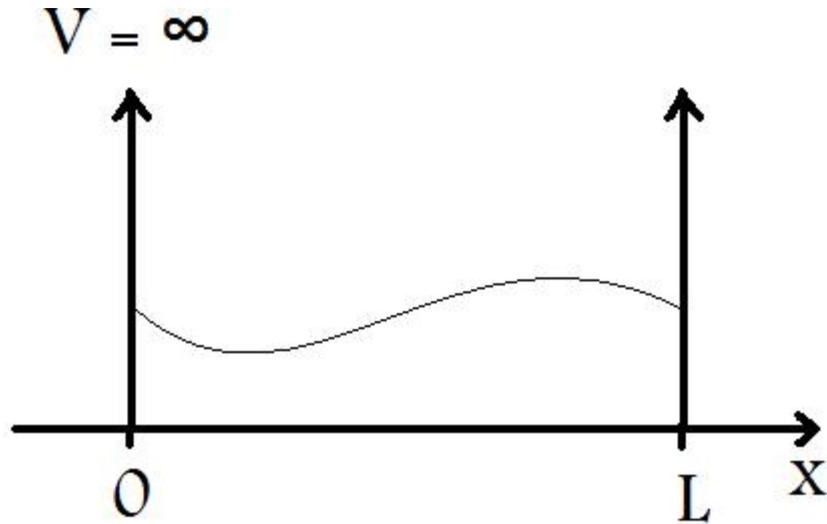


Fig. 4.1: Se muestran las funciones de onda, las densidades de probabilidad para los primeros niveles energéticos de este potencia.

dos puntos a partir de los cuales será imposible encontrar a la partícula. Esto nos da dos condiciones que ha de cumplir el sistema:

$$\begin{aligned}\psi(0) &= 0 \\ \psi(L) &= 0.\end{aligned}$$

Así pues nuestro problema consiste en resolver la ESIT de la partícula libre con las condiciones anteriores:

$$\begin{aligned}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} &= -\frac{2mE}{\hbar^2}\psi = -k^2\psi \\ \psi(0) &= 0 \\ \psi(L) &= 0.\end{aligned}$$

Dado que ya hemos resuelto esta ecuación, podemos usar la solución que ya teníamos:

$$\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$$

Ahora empleamos las condiciones de contorno:

Tomando que $\psi(0) = 0$:

$$\psi(0) = Ae^0 + Be^0 = A + B = 0,$$

de lo que concluimos que $A = -B$.

Y ahora podemos escribir:

$$\psi(L) = Ae^{-ikL} + Be^{ikx} = Ae^{-ikL} - Ae^{ikL} = A(e^{-ikL} - e^{ikL}) = 0,$$

La solución la tenemos perfectamente delimitada. Pero nos va a convenir escribirla en términos de funciones conocidas, para ello emplearemos la fórmula de Euler ².

$$\begin{aligned} A(e^{-ikL} - e^{ikL}) &= \\ A(\cos(kL) - i \operatorname{sen}(kL) - \cos(kL) - i \operatorname{sen}(kL)) &= \\ -i2A \operatorname{sen}(kL) &= 0 \end{aligned}$$

Por lo tanto hemos llegado a que, $\psi(L) = A \operatorname{sen}(kL) = 0$. Para que se cumpla esta igualdad se pueden dar los siguientes casos:

- $A = 0$, con lo cual todos los casos serían nulos y tendríamos $\psi(x) = 0$ para todo x .
- $\operatorname{sen}(kL) = 0$, así que hemos de considerar todos los posibles valores que anulan el seno. Como sabemos por trigonometría elemental, el seno se anula para ángulos de $180^\circ = \pi$ y sus múltiplos enteros. Así hemos llegado a que los valores que anulan al seno son: $kL = n\pi$.

Este resultado al que hemos llegado es muy importante. Establece que las soluciones aceptables para la ecuación de Schrödinger de la partícula en la caja de una dimensión, no se dan para cualquier valor de k , sino simplemente para aquellos valores que cumplen $k_n = \frac{n\pi}{L}$ donde $n = 1, \dots, \infty$, y este es el primer ejemplo de una cantidad cuantizada porque como ya sabemos la energía depende de k_n , así las energías permitidas de una partícula de masa m , en una caja de anchura L , serán:

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} n^2 \quad (4.7)$$

Y ahora ya tenemos la función de onda que buscábamos:

$$\psi_n(x) = A \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \quad (4.8)$$

² Recordemos que la fórmula de Euler es la que establece la relación de las exponenciales complejas con las funciones trigonométricas. De forma que se verifica: $e^{i\phi} = \cos(\phi) + i \operatorname{sen}(\phi)$.

Nos falta determinar el valor de A , los coeficientes que acompañan a las soluciones siempre se determinan normalizando la función de onda. Este procedimiento es muy usual, y por tanto se deja como ejercicio demostrar que $A = \sqrt{\frac{2}{L}}$.

Por último vamos a resumir lo que hay que saber sobre la partícula en la caja de una dimensión:

1. Las funciones de onda que son solución de la ESIT tienen la forma:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right).$$
2. La energía asociada a cada función es: $E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} n^2$.
3. Lo que hemos determinado son las funciones propias y los valores propios del Hamiltoniano de la caja: $\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n$.
4. Se cumple que los autovalores, o valores propios son reales, E_n ya que el \hat{H} es hermítico o autoadjunto.
5. Las funciones propias son ortonormales, $\langle \psi_n | \psi_m \rangle = \delta_{nm}$. (Producto de iguales igual a 1, producto de distintas igual a 0). Se deja como ejercicio comprobar que de hecho son ortonormales.
6. La forma de las funciones en función del nivel de energía n , la densidad de probabilidad, y la separación entre niveles se muestra en la figura 4.2

Lo interesante de la figura 4.2 es que vemos que hay puntos donde la función de onda se anula, los nodos, y por tanto la densidad de probabilidad de encontrar a la partícula en dicho punto es nula. ¿Podemos obtener una expresión para el número de nodos?

Otra cuestión es que la separación entre los niveles de energía no es constante, es interesante ver como varía la separación entre estos niveles con la energía.

4.2.1. Energía del punto cero, estado fundamental y estados excitados

En física cuántica usualmente los sistemas no tienen una energía mínima nula como es lo normal en la física clásica. En el ejemplo de la caja es evidente que el estado fundamental corresponde a $n = 1$ y que por lo tanto su energía es distinta de cero.

La existencia de una energía mínima se puede relacionar con el principio de indeterminación, es un fácil ejercicio demostrar que es así.

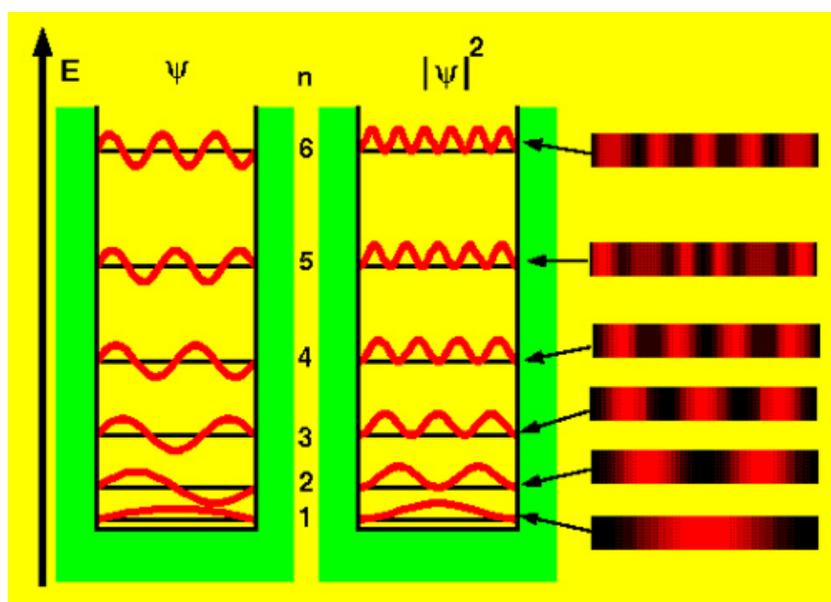


Fig. 4.2: Se muestran las funciones de onda, las densidades de probabilidad para los primeros niveles energéticos de este potencia.