

1. OPERADORES Y FUNCIONES DE ONDA

1 - 1. Ecuaciones del movimiento de la Mecánica Clásica

Una de las herramientas fundamentales para el estudio de la Mecánica lo constituye la abstracción de *punto material*. Se entiende por tal, un cuerpo cuyas dimensiones se pueden despreciar al describir su movimiento. La posibilidad de hacer esta suposición depende de las condiciones concretas de cada problema. Así la Tierra se puede considerar un punto material cuando se estudian sus movimientos alrededor del Sol, pero no cuando se analiza la rotación diaria de la misma.

La ventaja que presenta el uso de la abstracción del punto material radica en que facilita enormemente el estudio del movimiento de tales entes y de las ecuaciones que rigen dicho movimiento.

1 - 2. Coordenadas generalizadas

La posición de un punto material en el espacio se define por su radio vector r cuyas componentes coinciden con sus coordenadas cartesianas x, y, z . La derivada de r respecto al tiempo t se llama *velocidad*

$$v = \frac{dr}{dt}$$

La segunda derivada d^2r/dt^2 es la *aceleración* del punto material. Se suele designar la derivada respecto del tiempo de una magnitud poniendo un punto sobre la letra que caracteriza a dicha magnitud, por ejemplo

$$v = \dot{r}$$

Para definir la posición en el espacio de un sistema de N puntos materiales, hay que establecer su N radios vectores, es decir, $3N$ coordenadas. En general, el número de magnitudes independientes requeridas para determinar unívocamente la posición del sistema se llama *número de grados de libertad* del mismo. Estas magnitudes no necesariamente deben ser las coordenadas cartesianas de todos los puntos materiales, sino que, de acuerdo con las condiciones del problema, puede resultar más conveniente elegir otras coordenadas. Se da el nombre de *coordenadas generalizadas* de un sistema de s grados de libertad a las s magnitudes $q_1, q_2, \dots, q_s$ que caracterizan totalmente a su posición y el de *velocidades generalizadas* a sus derivadas $\dot{q}_i$

Como los valores de las coordenadas generalizadas en un instante dado no permiten predecir las posiciones que tendrán los puntos materiales en los instantes sucesivos, no bastan para definir el "estado mecánico" del sistema en ese instante. Los puntos materiales pueden tener velocidades arbitrarias y, en función de ellas, la posición que ocupen al cabo de un instante $d\tau$ podrá ser diferente.

Pero si se dan simultáneamente todas las coordenadas y las respectivas velocidades queda perfectamente establecido el estado de movimiento del sistema y, en principio, es posible predecir su movimiento ulterior. Desde el punto de vista matemático, esto quiere decir que al dar todas las coordenadas q y todas las velocidades $\dot{q}$ en un instante determinado quedan al mismo tiempo determinadas unívocamente los valores de las aceleraciones $\ddot{q}$ en dicho instante.

1 - 3. El principio de mínima acción

La expresión más general de la ley del movimiento de los sistemas mecánicos viene dado por el llamado *principio de mínima acción* o *principio de Hamilton*¹. Según este principio, cada sistema mecánico de cuerpos en movimiento se caracteriza por una función determinada.

$$L(q_1, q_2, \dots, q_s; \dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_s, t)$$

o, en forma abreviada

$$L(q, \dot{q}, t)$$

Supongamos que en los instantes $t = t_1$ y $t = t_2$ el sistema ocupa posiciones determinadas que se caracterizan por los dos conjuntos de valores de las coordenadas $q^{(1)}$ y $q^{(2)}$. Entonces, *entre estas posiciones, el sistema se moverá de manera que la integral*

$$S = \int_{t_1}^{t_2} L(q, \dot{q}, t) dt \quad (1 - 1)$$

tendrá el menor valor posible.

La función L se llama *función de Lagrange* del sistema dado y la integral (1 - 1) es *la acción*.²

Para deducir las ecuaciones diferenciales que dan solución al problema de la determinación del mínimo de la ecuación (1 - 1) se simplifica suponiendo que el sistema posee un solo grado de libertad, de manera que se define mediante una sola función $q(t)$.

Sea precisamente $q = q(t)$ para la cual S tiene un mínimo. Esto significa que S aumentará si $q(t)$ se sustituye por cualquier función de la forma

$$q(t) + \delta q(t) \quad (1 - 2)$$

donde $\delta q(t)$ es una función pequeña en todo el intervalo entre t_1 y t_2 y se llama *variación de la función $q(t)$* .

Puesto que para $t = t_1$ y $t = t_2$ todas las funciones como la (1 - 2) deben tomar los mismos valores que $q^{(1)}$ y $q^{(2)}$, debe verificarse que

$$\delta q(t_1) = \delta q(t_2) = 0 \quad (1 - 3)$$

La variación que experimenta S al sustituir q por $q + \delta q$ viene dada por la diferencia

$$\int_{t_1}^{t_2} L(q + \delta q, \dot{q} + \delta \dot{q}, t) dt - \int_{t_1}^{t_2} L(q, \dot{q}, t) dt$$

El desarrollo en serie de esta diferencia de δq y $\delta \dot{q}$ (en la expresión subintegral) comienza por los términos de primer orden. La condición necesaria para que S sea mínima es que el conjunto de todos los términos se anule, esto se llama primera variación (o simplemente variación) de la integral. Por lo tanto el principio de mínima acción se puede escribir de la forma

$$\Delta S = \delta \int_{t_1}^{t_2} L(q, \dot{q}, t) dt \quad (1 - 4)$$

o, efectuando la variación

$$\int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{\partial L}{\partial q} \delta q + \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \delta \dot{q} \right) dt = 0$$

teniendo en cuenta que

$$\delta \dot{q} = \frac{d}{dt} \delta q$$

al integrar el segundo término por partes se obtiene

$$\Delta S = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \delta q \Big|_{t_1}^{t_2} + \int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{\partial L}{\partial q} - \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \right) \delta q dt = 0 \quad (1 - 5)$$

¹ Establecido por William Rowan Hamilton, matemático irlandés (1805 - 1865)

² En Física, acción es una magnitud dada por el producto entre una energía y un intervalo de tiempo.

Pero en virtud de la condición (1 - 3) el primer término de esta expresión es nulo. Queda, por lo tanto, la integral que debe ser igual a cero para cualquier valor de δq . Esto es sólo posible para el caso en que la subintegral sea también cero. De esta manera se obtiene la ecuación

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} - \frac{\partial L}{\partial q} = 0$$

Si el sistema posee varios grados de libertad las s funciones diferentes $q_i(t)$ del principio de mínima acción deberán variar independientemente. En este caso obtendremos s ecuaciones de la forma

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, s) \quad (1 - 6)$$

Estas son las ecuaciones diferenciales buscadas, que en Mecánica reciben el nombre de *ecuaciones de Lagrange*. Si se conoce la función de Lagrange de un sistema mecánico dado, las ecuaciones (1 - 6) establecen la relación entre las aceleraciones, las velocidades y las coordenadas, es decir son las ecuaciones de movimiento del sistema.

Desde el punto de vista matemático las ecuaciones (1 - 6) forman un sistema de s ecuaciones de segundo orden para s funciones incógnitas $q_i(t)$. La solución general de este sistema tiene $2s$ constantes arbitrarias. Para determinar estas constantes y, por consiguiente, para definir por completo el movimiento del sistema mecánico es necesario conocer las condiciones iniciales que caracterizan el estado de dicho sistema en un instante determinado, por ejemplo, los valores iniciales de todas las coordenadas y velocidades.

Supongamos que un sistema mecánico consta de dos partes A y B , las cuales de ser separadas tendrían funciones de Lagrange L_A y L_B . En este caso, si las partes se separan tanto que la interacción entre ellas se puede despreciar, la función lagrangiana de todo el sistema tenderá al límite

$$\lim L = L_A + L_B \quad (1 - 7)$$

Esta *propiedad aditiva* de la función de Lagrange expresa por sí misma el hecho de que las ecuaciones de movimiento de cada una de las par-

tes *que no interaccionan* no pueden contener magnitudes relacionadas con las otras partes del sistema.

Es evidente también que *el producto de la función de Lagrange de un sistema mecánico por una constante arbitraria* no influye de por sí en las ecuaciones de movimiento.

1 - 4. Principio de la relatividad de Galileo

Para describir los procesos que se producen en la naturaleza hay que elegir un sistema de referencia. Se denomina *sistema de referencia* a un sistema de coordenadas que sirve para indicar la posición de las partículas en el espacio, junto con un reloj, asociado a dicho sistema que sirve para indicar el tiempo.

En general, en los distintos sistemas de referencia, las leyes naturales incluidas las del movimiento, tienen formas diversas. Si se toma un sistema de referencia cualquiera puede ocurrir que hasta las leyes de los fenómenos más simples adopten formas complicadas. Por ello se plantea el problema de elegir un sistema de referencia en el cual las leyes naturales tomen su forma más simple.

La forma más sencilla de movimiento es la del cuerpo libre, es decir, del cuerpo que no experimenta ninguna acción exterior. En Mecánica, se postulan sistemas de referencia en los cuales el movimiento libre se realiza a velocidad constante en magnitud y dirección. Tales sistemas se llaman *inerciales* y la afirmación de la posibilidad de su existencia constituye la esencia del principio de inercia.

La propiedad inercial se puede también enunciar como la confirmación de la homogeneidad y de la isotropía del espacio y de la uniformidad del tiempo con respecto a un sistema de referencia de este tipo. La uniformidad del tiempo y del espacio significa que todas las posiciones de una partícula libre en el espacio, en todos los instantes del tiempo, son equivalentes; y la isotropía del espacio expresa que en el espacio todas las distintas direcciones son equivalentes. Como consecuencia de esto se deduce que cualquiera sea la dirección

en que se mueva cualquier punto material en un sistema inercial el carácter de movimiento libre es invariable.

La Mecánica Clásica permite deducir que si dos sistemas de referencia se mueven rectilínea y uniformemente el uno con respecto al otro y uno de ellos es inercial, es evidente que el otro también lo será: cualquier movimiento libre que se efectúa en este sistema se realizará con velocidad constante.

En los sistemas inerciales se cumple el *principio de la relatividad* según el cual, las leyes de la naturaleza son iguales para todos los sistemas inerciales de referencia. Las ecuaciones que las expresan son, por lo tanto, invariantes respecto de las transformaciones de las coordenadas y del tiempo al pasar de un sistema inercial a otro.

Junto al principio de la relatividad, en la base misma de la *Mecánica Clásica newtoniana* se halla la hipótesis del *tiempo absoluto*, es decir, que el tiempo transcurre de la misma manera en todos los sistemas inerciales de referencia³. La unificación de esta hipótesis con el principio de la relatividad se conoce con el nombre de *principio de la relatividad de Galileo*.

Las coordenadas r y r' de un mismo punto en dos sistemas inerciales de referencia distintos K y K' , de los cuales el segundo se mueve respecto del primero con una cierta velocidad V están ligadas por la correlación.

$$r = r' + Vt \quad (1 - 8)$$

donde el tiempo es igual en ambos sistemas, es decir,

$$t = t' \quad (1 - 9)$$

Derivando con respecto al tiempo ambos miembros de la (1 - 8) se obtiene la *ley de la suma de las velocidades*

$$v = v' + V \quad (1 - 10)$$

Las ecuaciones (1 - 8) y (1 - 9) se conocen como la *transformación de Galileo*. El principio de la relatividad de Galileo requiere la invariancia de las leyes de la naturaleza respecto a esta transformación.

La completa equivalencia física de todos los sistemas inerciales de referencia demuestra al mismo tiempo que no existe ningún sistema “*absoluto*” que pueda preferirse a los demás.

1 - 5. Función de Lagrange de una partícula libre

Para determinar la forma de la función de Lagrange conviene tomar el caso sencillo de una partícula en movimiento libre respecto de un sistema inercial de referencia.

Como el espacio y el tiempo son uniformes, la función de Lagrange de una partícula libre no puede depender explícitamente ni del radio vector r de la partícula ni del tiempo t , sino de la relación entre ambas: su velocidad. Pero dada la isotropía del espacio, la función lagrangiana L tampoco puede depender del vector v . La única manera que L dependa de la velocidad pero no de la orientación de ese vector es que sea una función del cuadrado de la velocidad. En este caso, depende sólo del valor absoluto de la velocidad. Como

$$\bar{v}^2 = v^2$$

$$L = L(v^2)$$

De acuerdo con el principio de la relatividad de Galileo la función $L(v^2)$ deberá tener la misma forma en todos los sistemas inerciales de referencia. Por otra parte, al pasar de un sistema de referencia a otro, la velocidad de la partícula se trans-

³ En 1905 Albert Einstein, mediante su teoría de la relatividad restringida, rechazó la noción que da el sentido común sobre el carácter absoluto del tiempo. En su teoría afirmó que el intervalo de tiempo (y de distancia) entre dos eventos depende del sistema de referencia del observador. Como Einstein lo expresara: “*Cada cuerpo de referencia tiene su propio tiempo particular. A menos que estemos hablando del cuerpo de referencia respecto del cual se hace la determinación del tiempo carece de sentido establecer el tiempo de un evento*”

forma según la (1 - 10) de modo que $L(v^2)$ pasa a ser $L[(v + V)^2]$. Se puede demostrar que, si esta expresión fuera distinta de $L(v^2)$ debería ser de la forma

$$L = a v^2$$

La constante a se designa generalmente por $m/2$ con lo que, en definitiva, la función de Lagrange del punto material en movimiento libre se puede escribir de la forma

$$L = \frac{m v^2}{2} \quad (1 - 11)$$

La magnitud m se llama *masa* del punto material.

En virtud de la propiedad aditiva de la función de Lagrange, para los sistemas de puntos que no interactúan

$$L = \sum_i \frac{m_i v_i^2}{2} \quad (1 - 12)$$

Hemos visto que la función de Lagrange se puede multiplicar siempre por cualquier constante sin que influya en las ecuaciones de movimiento. Para la función (1 - 12) esta multiplicación se reduce a variar las unidades de medición de la masa, pero la relación entre las masas de las distintas partículas, que es lo único que tiene sentido físico real, permanece invariable al hacer esta transformación.

La masa no puede ser negativa. De acuerdo con el principio de mínima acción, para el caso del movimiento real de una partícula desde un punto 1 hasta otro punto 2, la integral

$$\int_1^2 \frac{m v^2}{2} dt$$

tiene un mínimo. Pero si la masa fuera negativa, tendríamos que para la trayectoria que sigue la partícula – alejándose primero rápidamente del punto 1 y acercándose después rápidamente al punto 2 – la integral de acción tomaría valores negativos que podrían ser tan grandes en valor

absoluto como se quisiera, es decir, el resultado de la integración no sería un mínimo.

1 - 6. Función de Lagrange para un sistema de partículas

Consideremos ahora un sistema de partículas que interactúan, pero que no pueden intercambiar ni materia ni energía con el medio exterior; un sistema así recibe el nombre de *sistema aislado*. La acción mutua entre las partículas se puede definir añadiendo a la función de Lagrange de los puntos materiales que no interactúan (1 - 12) una función que dependa de las coordenadas y del carácter de la interacción entre ellas. Llamando $-U$ a esta función podemos escribir

$$L = \sum_i \frac{m_i v_i^2}{2} - U(r_1, r_2 \dots)$$

r_i es el radio vector del punto i -ésimo. La suma

$$\sum_i \frac{m_i v_i^2}{2} = T$$

se llama *energía cinética* y la función U , *energía potencial* del sistema.

En resumen, la función de Lagrange L es

$$L = T - U \quad (1 - 13)$$

Conocida la función de Lagrange se puede plantear la ecuación de movimiento. Para una partícula a de ese sistema

$$L = \frac{m_a v_a^2}{2} - U(r_a)$$

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial v_a} = \frac{\partial L}{\partial r_a} \quad (1 - 14)$$

Derivando L respecto de r_a a $v_a = cte$ en la (1 - 13)

$$\frac{\partial L}{\partial \mathbf{r}_a} = - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_a}$$

se llaman *cantidades de movimiento generalizadas* y las derivadas

y derivando L respecto de v_a a $r_a = cte$ en la misma ecuación

$$\frac{\partial L}{\partial v_a} = m_a v_a$$

se llaman *fuerzas generalizadas*

y

$$\frac{d}{d\tau} \frac{\partial L}{\partial v_a} = \frac{d}{d\tau} m_a v_a = m_a \frac{d}{d\tau} v_a$$

Reemplazando estos valores en la (1 - 14)

$$m_a \frac{dv_a}{d\tau} = - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_a} \quad (1 - 15)$$

Esta es una forma de expresar la ecuación de Newton del movimiento. El primer miembro es un vector llamado la *fuerza* que actúa sobre la partícula a -ésima. La energía potencial U es una magnitud de la que sólo se pueden determinar diferencias. El procedimiento habitual consiste en asignarle energía potencial cero a la energía potencial entre dos partículas cuando la distancia que las separa tiende a infinito.

El producto $m_a v_a$ para una partícula a es un vector que se llama “*cantidad de movimiento*” y se designa usualmente con la letra p_a . Para un conjunto de partículas su cantidad de movimiento se expresa

$$\mathbf{p} = \sum_a m_a \mathbf{v}_a \quad (1 - 16)$$

Si el movimiento se describe mediante las coordenadas generalizadas q_i , las derivadas de la función de Lagrange respecto de las velocidades generalizadas

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}$$

$$F_i = \frac{\partial L}{\partial q_i}$$

1 - 7. Ecuaciones de Hamilton

La formulación de las leyes de la Mecánica por medio de la función de Lagrange (y de las ecuaciones lagrangianas que de ella se deducen) presupone que la definición del estado mecánico de un sistema se realice dando sus coordenadas generalizadas y sus cantidades de movimiento generalizadas. Esto plantea el problema de hallar las ecuaciones del movimiento correspondientes a esta formulación.

Para pasar de un conjunto de variables independientes a otro se emplea la *transformación de Legendre* que, en este caso, se reduce a lo siguiente:

La diferencial total de la función de Lagrange como función de las coordenadas y velocidades es

$$dL = \sum_i \frac{\partial L}{\partial q_i} dq_i + \sum_i \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} d\dot{q}_i$$

que se puede escribir

$$dL = \sum_i \dot{p}_i dq_i + \sum_i p_i d\dot{q}_i \quad (1 - 17)$$

Que, reordenada, queda de la forma

$$\sum_i p_i d\dot{q}_i = d \left(\sum_i p_i \dot{q}_i \right) - \sum_i \dot{q}_i dp_i$$

reemplazando esta expresión en la (1 - 17) y cambiando los signos

$$d\left(\sum_i p_i d\dot{q}_i - L\right) = -\sum_i \dot{p}_i dq_i + \sum_i \dot{q}_i dp_i$$

Se puede demostrar que la cantidad que se encuentra bajo el signo diferencial representa la energía total del sistema. Esta energía expresada en función de las coordenadas y de las cantidades de movimiento recibe el nombre de *función de Hamilton*.

$$H(p, q, \tau) = \sum_i p_i d\dot{q}_i - L$$

o

$$H(p, q, t) = T + U \quad (1 - 18)$$

De la igualdad diferencial

$$dH = -\sum_i \dot{p}_i dq_i + \sum_i \dot{q}_i dp_i \quad (1 - 19)$$

se deducen las ecuaciones

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (1 - 20)$$

Estas son las ecuaciones del movimiento referidas a las variables p y q , conocidas como *ecuaciones de Hamilton*.

Mientras que las ecuaciones de Lagrange para un sistema de s partículas constituyen un sistema de s ecuaciones de segundo orden, las de Hamilton son un conjunto de $2s$ ecuaciones diferenciales de primer orden para $2s$ funciones desconocidas. Por su sencillez formal y por su simetría, estas ecuaciones se llaman también *canónicas*.

1 - 8. Álgebra de operadores

Un *operador* es una expresión matemática que cambia una función a otra de acuerdo con una re-

gla. Supongamos que existe una función $w(x, y, z)$, el *operador* X sobre esa función se define por

$$X[w(x, y, z)] = Xw(x, y, z) \quad (1 - 21)$$

La función $w(x, y, z)$ se llama *operando* y el operador que actúa sobre la función transforma w en Xw . Por ejemplo el operador posición x es la misma variable x multiplicada por la función sobre la que actúe, otros operadores nada intuitivos son las derivadas y segundas derivadas. Otros ejemplos de operadores son:

Opera- dor	Operando	Función resultante
$1 +$	$3x - y$	$1 + 3x - y$
d/dx	$3x^3 + 2x^2 - 5x - 4$	$9x^2 + 4x - 5$
$\int dz$	$\cos z$	$-\text{sen } z$
$3y \div$	$3y + 3$	$y / (y + 1)$
$\log_{10}$	100	2
$\sqrt{u}$	$4u^2$	$2u$

En muchos casos se utiliza el símbolo $\hat{}$ sobre el operador para distinguirlo de otras funciones.

Los operadores pueden combinarse por *adición*. Si $\hat{\alpha}$ y $\hat{\beta}$ son dos operadores aplicados a la *misma* función w , entonces

$$(\hat{\alpha} + \hat{\beta})w = \hat{\alpha}w + \hat{\beta}w \quad (1 - 22)$$

Como las nuevas funciones $\hat{\alpha}w$ y $\hat{\beta}w$ son simplemente funciones, está claro que la adición de operadores es conmutativa, es decir

$$(\hat{\alpha} + \hat{\beta})w = (\hat{\beta} + \hat{\alpha})w \quad (1 - 23)$$

Los operadores pueden combinarse por *multiplicación* de la siguiente manera

$$\hat{\alpha}\hat{\beta}w = \hat{\alpha}(\hat{\beta}w) \quad (1 - 24)$$

Esta ecuación establece que para formar la función correspondiente a $\hat{\alpha}\hat{\beta}w$ debemos formar

primero la función $\hat{\beta}w$ y entonces aplicar el operador $\hat{\alpha}$ sobre la nueva función.

Por ejemplo, supongamos que para la función $w(x,y,z)$

$$\hat{\alpha}w = xw \quad \hat{\beta}w = \partial w / \partial x$$

Entonces

$$\hat{\alpha}\hat{\beta}w = \hat{\alpha}(\hat{\beta}w) = \hat{\alpha} \partial w / \partial x = x \partial w / \partial x \quad (1 - 25)$$

Sin embargo, notemos que

$$\hat{\beta}\hat{\alpha}w = \hat{\beta}(\hat{\alpha}w) = \hat{\beta}(xw) = \partial(xw) / \partial x = w + x \partial w / \partial x$$

En general, no siempre la multiplicación de operadores es conmutativa y suele ocurrir que

$$\hat{\alpha}\hat{\beta}w \neq \hat{\beta}\hat{\alpha}w$$

Se define un *conmutador* γ por

$$\gamma = \hat{\alpha}\hat{\beta} - \hat{\beta}\hat{\alpha}$$

Para nuestro ejemplo

$$(\hat{\alpha}\hat{\beta} - \hat{\beta}\hat{\alpha})w = -w$$

Si para cualquier función w

$$(\hat{\alpha}\hat{\beta} - \hat{\beta}\hat{\alpha})w = 0 \quad (1 - 26)$$

Entonces los operadores son conmutativos

Las propiedades conmutativas de los operadores mecánico - cuánticos son de gran importancia para establecer las propiedades de un sistema.

De la (1 - 24) se desprende que

$$\hat{\alpha}^2 w = \hat{\alpha}(\hat{\alpha}w) \quad (1 - 27)$$

Si un operador $\hat{\alpha}$ es tal que al operar sobre dos operandos diferentes v y w se satisface la relación

$$\hat{\alpha}(c_1 v + c_2 w) = c_1 \hat{\alpha}v + c_2 \hat{\alpha}w \quad (1 - 28)$$

donde c_1 y c_2 son constantes, se dice que el operador es *lineal*. Por ejemplo, si el operador es $\hat{\alpha} = \partial / \partial x$, entonces

$$\frac{\partial}{\partial x}(c_1 v + c_2 w) = c_1 \frac{\partial v}{\partial x} + c_2 \frac{\partial w}{\partial x}$$

Por lo tanto, el operador diferencial es lineal. *Todos los operadores en Mecánica Cuántica son lineales.*

Como ejemplo de operador *no lineal* podemos mencionar $\hat{\alpha}f = e^f$ y $\hat{\alpha}g = e^g$ ya que para

$$\hat{\alpha}(c_1 f + c_2 g) = e^{c_1 f + c_2 g} \neq c_1 e^f + c_2 e^g$$

Son funciones *linealmente independientes* aquellas para las cuales no existe ningún operador que transforme una en otra.

Se llaman operadores *neutros* o *unitarios* aquellos que aplicados a una función dan la misma función. Por ejemplo si

$$\hat{\alpha} = \frac{\partial}{\partial u} \quad y \quad u = e^u$$

$$\frac{\partial}{\partial u} e^u = e^u$$

Aquellos operadores que aplicados a una función dan cero se llaman operadores *nulos*.

Los operadores no sólo se aplican en el campo de los números reales sino también en el de los números complejos. Es particularmente importante el operador

$$\hat{\alpha}f_i = k_i f_i i \quad \text{donde } i = \sqrt{-1}$$

Un operador que se emplea frecuentemente en Mecánica Cuántica es uno diferencial que está asociado al momento lineal a lo largo de cualquier coordenada cartesiana q . Este operador es

$$\hat{p}_q = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q}$$

en el que h es la constante de Planck.

1 - 9. Valores propios y funciones propias

Cuando se aplica un operador $\hat{\alpha}$ a una función f y se obtiene

$$\hat{\alpha} f = k f$$

donde k es una constante, entonces k se denomina *valor propio de la función f* y f se denomina *función propia del operador $\hat{\alpha}$* .

Cuando los valores propios para dos funciones propias distintas son iguales entre sí se dice que el valor está *degenerado*.

Se puede demostrar que *cuando dos operadores son conmutables, cualquier función propia para uno de ellos también es función propia para el otro*. Un aspecto importante de los operadores conmutables es el siguiente: si los operadores de dos observables⁴ son conmutativos entonces los dos observables tienen valores precisos. Recíprocamente, si los dos operadores no conmutan es imposible para ambos observables tener valores precisos en forma simultánea. Esta es la base del *principio de incertidumbre* de Heisenberg.

Problemas

Regla básica sobre la resolución de problemas:

Cuando no sepa lo que está haciendo, hágalo nítidamente.

⁴ Observables son aquellas variables vinculadas al movimiento de un sistema que se pueden observar, (por ejemplo, la posición es un observable, en cambio, el tiempo no lo es).

Primera Ley sobre la resolución de problemas:

Cuantas más formas distintas haya de resolver un problema, mayor es la probabilidad de que se llegue a resultados diferentes.

Corolarios:

- 1) *Si sólo hay una forma de resolver un problema, pero la solución puede comprobarse por sustitución, comprobarlo solo puede aumentar la probabilidad de que el problema estuviera mal resuelto.*
- 2) *La probabilidad de que un problema esté bien resuelto queda empañada por la certeza de que puede comprobarse que está mal resuelto.*
- 3) *Saber que un resultado puede ser comprobado, aumenta la probabilidad de que esté mal. Si no comprueba un resultado, hay una alta probabilidad de que esté bien.*
- 4) *La duda ofende.*

Ecuaciones de Lagrange y de Hamilton

1. Considere la trayectoria de un proyectil que se dispara verticalmente a la superficie terrestre. Llame y a la dirección en que se desplaza y x la dirección horizontal.

(a) Despreciando la fricción contra la atmósfera del proyectil, escriba la ecuación de Lagrange para el sistema y deduzca las dos ecuaciones canónicas que describen el movimiento del proyectil.

(b) Desarrolle la función hamiltoniana H del sistema y obtenga las ecuaciones canónicas del movimiento. (Llame $q_1 = x$; $q_2 = y$)

Solución:

La función de Lagrange para el proyectil es:

$$L = T - U = \frac{m}{2}(\dot{x}^2 + \dot{y}^2) + mgy$$

Expresión en la que g es la aceleración de la gravedad. La ecuación de Lagrange será

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0$$

Aplicaremos esta ecuación para $q_1 = x$ y $q_2 = y$

Para la ecuación en x encontramos

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{x}} = m\dot{x} \quad \text{y} \quad \frac{\partial L}{\partial x} = 0$$

De modo que

$$\frac{d}{dt}(m\dot{x}) = 0$$

Para la ecuación en y encontramos

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{y}} = m\dot{y} \quad \text{y} \quad \frac{\partial L}{\partial y} = -mg$$

(b) La función hamiltoniana es

$$H = T + U = \frac{p_x^2 + p_y^2}{2m} + mgy$$

Las ecuaciones canónicas estarán dadas por

$$\dot{x} = \frac{\partial H}{\partial p_x} = \frac{p_x}{m}, \quad \dot{p}_x = -\frac{\partial H}{\partial x} = 0$$

$$\dot{y} = \frac{\partial H}{\partial p_y} = \frac{p_y}{m}, \quad \dot{p}_y = -\frac{\partial H}{\partial y} = -mg$$

Funciones propias, valores propios, álgebra de operadores

2. Identifique cuales de las siguientes funciones son funciones propias del operador d/dx : (a) e^{ikx} ; (b) $\cos kx$; (c) k ; (d) $e^{-\alpha x^2}$. Para las funciones propias que halle, suministre los respectivos valores propios.

Solución:

En cada caso debe aplicarse el operador $\hat{A}$ sobre la función ϕ . Si el resultado es del tipo $w\phi$ donde w es una constante, entonces ϕ es una función propia del operador $\hat{A}$ y w es el valor propio de la función.

$$(a) \frac{d}{dx} e^{ikx} = ike^{ikx} \quad \text{Sí, valor propio } ik$$

$$(b) \frac{d}{dx} \cos kx = -k \sin kx \quad \text{No}$$

$$(c) \frac{d}{dx} k = 0 \quad \text{Sí, valor propio } 0$$

$$(d) \frac{d}{dx} e^{-\alpha x^2} = -2\alpha x e^{-\alpha x^2} \quad \text{No}$$

3. Cuales de las funciones del problema anterior son funciones propias de d^2/dx^2

Solución:

$$(a) \frac{d^2}{dx^2} e^{ikx} = -k^2 e^{ikx} \quad \text{Sí, valor propio } -k^2$$

$$(b) \frac{d^2}{dx^2} \cos kx = -k^2 \cos kx \quad \text{Sí, valor propio } -k^2$$

$$(c) \frac{d^2}{dx^2} k = 0 \quad \text{Sí, valor propio } 0$$

$$(d) \quad \frac{d^2}{dx^2} e^{-\alpha x^2} = (-2\alpha + 4\alpha^2 x^2) e^{-\alpha x^2} \quad \text{No}$$

$$(c) \quad \hat{\alpha}w = x^3 w ; \quad \hat{\beta}w = p_x w \quad \text{y} \quad p_x = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}$$

4. Determine los conmutadores de los siguientes pares de operadores (a) d/dx y x (b) d/dx y x^2 (c) x^3 y p_x

Solución:

Llamando $w(x, y, z)$ a la función sobre la cual se aplica los operadores $\hat{\alpha}$ y $\hat{\beta}$

$$(a) \quad \hat{\alpha}w = \frac{d}{dx} w \quad \text{y} \quad \hat{\beta}w = xw$$

$$\hat{\alpha}\hat{\beta}w = \hat{\alpha}(\hat{\beta}w) = \frac{d}{dx}(xw) = w + x \frac{d}{dx} w$$

$$\hat{\beta}\hat{\alpha}w = \hat{\beta}(\hat{\alpha}w) = x \frac{d}{dx} w$$

Por lo tanto

$$(\hat{\alpha}\hat{\beta} - \hat{\beta}\hat{\alpha})w = w + x \frac{d}{dx} w - x \frac{d}{dx} w = w$$

$$\gamma = (\hat{\alpha}\hat{\beta} - \hat{\beta}\hat{\alpha}) = 1$$

$$(b) \quad \hat{\alpha}w = \frac{d}{dx} w \quad \text{y} \quad \hat{\beta}w = x^2 w$$

$$\hat{\alpha}\hat{\beta}w = \hat{\alpha}(\hat{\beta}w) = \frac{d}{dx}(x^2 w) = 2xw + x^2 \frac{d}{dx} w$$

$$\hat{\beta}\hat{\alpha}w = \hat{\beta}(\hat{\alpha}w) = x^2 \frac{d}{dx} w$$

$$(\hat{\alpha}\hat{\beta} - \hat{\beta}\hat{\alpha})w = 2xw + x^2 \frac{d}{dx} w - x^2 \frac{d}{dx} w = 2xw$$

$$\gamma = (\hat{\alpha}\hat{\beta} - \hat{\beta}\hat{\alpha}) = 2x$$

$$\hat{\alpha}\hat{\beta}w = \hat{\alpha}(\hat{\beta}w) = x^3 \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} w$$

$$\hat{\beta}\hat{\alpha}w = \hat{\beta}(\hat{\alpha}w) = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}(x^3 w) = \frac{\hbar}{i} \left(x^3 \frac{d}{dx} w + 3x^2 w \right)$$

$$= x^3 \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} w + 3 \frac{\hbar}{i} x^2 w$$

$$(\hat{\alpha}\hat{\beta} - \hat{\beta}\hat{\alpha})w = \left(x^3 \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} - x^3 \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} w - 3 \frac{\hbar}{i} x^2 w \right)$$

$$= -3 \frac{\hbar}{i} x^2 w$$

$$\gamma = (\hat{\alpha}\hat{\beta} - \hat{\beta}\hat{\alpha}) = -3 \frac{\hbar}{i} x^2$$

1 - 10. El operador hamiltoniano

Una de las innovaciones de la Mecánica Cuántica fue utilizar las ecuaciones de la Mecánica Clásica para transformarlas en operadores.

La forma clásica de la energía cinética de un punto material se escribe

$$E_{CINETICA} = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{p^2}{2m}$$

$\mathbf{v}$ es el vector velocidad y $\mathbf{p}$ la cantidad de movimiento. Considerando las componentes del vector velocidad en las tres dimensiones del espacio, la ecuación anterior puede escribirse

$$E_{CINETICA} = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$$

Cuando en Mecánica Cuántica se quiere analizar la energía cinética de una partícula a través de

las características de la onda a ella asociada se utiliza un operador $\hat{T}$

$$\hat{T} = \frac{1}{2m} (\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2)$$

En correspondencia con el momento lineal p_x de la Mecánica Clásica, en Mecánica Cuántica se usa un operador del momento lineal

$$\hat{p}_x = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x} = \frac{h}{i} \frac{\partial}{\partial x}$$

de donde

$$\hat{p}_x^2 = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

En consecuencia, el operador de la energía cinética es

$$\hat{T} = \frac{1}{2m} \left(-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial y^2} - \hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$$

o

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

Este operador nos indica que realicemos la operación de tomar las segundas derivadas parciales de alguna función, multiplicarlas por $-\hbar^2/2m$ y sumarlas.

En Mecánica Cuántica, en lugar de emplear la *función de Hamilton*:

$$H(p, q, t) = T + U \quad (1 - 18)$$

para establecer el valor de la energía de una partícula, se utiliza el *operador de Hamilton*

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U}$$

En particular, si se trata de establecer la energía total⁵ de una partícula a través de una función de onda Ψ asociada

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

El operador

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \nabla^2$$

se llama operador *nabla cuadrado* u *operador laplaciano* de la función. Por tanto, si consideramos una función Ψ

$$\hat{H}\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + \hat{U}\Psi$$

Si la energía total de esa partícula es función del tiempo

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + \hat{U}\Psi = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (1 - 29)$$

Esta es la *ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo*.

1 - 11. Operadores hermíticos

Si al aplicar un operador $\hat{A}$ a dos funciones propias del mismo Φ_n y Φ_k se cumple

$$\Phi_n [\hat{A}(\Phi_k^*)] = \Phi_n^* [\hat{A}(\Phi_k)]$$

en la que Φ_n^* es el complejo conjugado de Φ_n y Φ_k^* es el complejo conjugado de Φ_k , se dice que el operador $\hat{A}$ es *hermítico*.

⁵ Excluyendo la energía relativista debida a la masa de la partícula.

Si las funciones Φ_n y Φ_k fuesen funciones diferenciales de una cierta variable x , se deberá cumplir

$$\int \Phi_n [\hat{A}(\Phi_k^*)] dx = \Phi_n^* [\hat{A}(\Phi_k)] dx$$

siempre que la integración se efectúe en el mismo intervalo.

Un aspecto esencial de la ecuación de Schrödinger es que la energía E de una partícula calculada a partir de la función de onda Ψ asociada a la misma debe ser una cantidad real. Esto exige que $E = E^*$. Más adelante veremos que la energía de esa partícula está dada por

$$E = \int \Psi^* (\hat{H}\Psi) d\tau$$

y

$$E^* = \int \Psi (\hat{H}\Psi^*) d\tau$$

Por la condición $E = E^*$ se debe cumplir que

$$\int \Psi^* (\hat{H}\Psi) d\tau = \int \Psi (\hat{H}\Psi^*) d\tau$$

Por lo tanto, el operador hamiltoniano es un operador hermítico.

Los valores propios de los operadores hermíticos son *cantidades reales*.

En Mecánica Cuántica sólo se trata con operadores hermíticos.

1 - 12. Funciones de buen comportamiento

Los operadores que, como el hamiltoniano, se expresan como derivadas parciales de segundo orden plantean el problema de su integración. Se dice que una función es de *buen comportamiento* si es de cuadrado integrable. Uno de los requisitos fundamentales en Mecánica Cuántica es que las funciones de onda asociadas a las partículas deben ser de buen comportamiento. Una función como

$$\hat{H}\Psi = \hat{T}\Psi + \hat{U}\Psi = E\Psi$$

tiene, por sí misma, una variedad de soluciones que dependen de la naturaleza de la función potencial. Además de ser de buen comportamiento, requiere de otras condiciones restrictivas, como ser, que tenga valores reales únicos en cada punto del sistema, que la función sea continua y que sus derivadas también sean continuas (excepto en un número finito de puntos).

1 - 13. El oscilador armónico

En Mecánica Cuántica, se suelen presentar algunos ejemplos típicos en los cuales se pueden establecer las ecuaciones de movimiento de observables dinámicos mediante la utilización de operadores. Uno de ellos es el ejemplo del oscilador armónico.

Se dice que existe movimiento armónico cuando un sistema vibra alrededor de una configuración de equilibrio. La condición necesaria para que haya tal movimiento es que exista una fuerza recuperadora que actúe llevando al sistema a su configuración de equilibrio cuando está distorsionado. En el caso especial de un movimiento armónico simple en el cual una partícula se desplaza en uno y otro sentido a lo largo de un cierto eje x sin que haya disipación de energía, la fuerza de recuperación (F) es proporcional al desplazamiento de la partícula respecto de su posición de equilibrio (x). Esto se expresa mediante la llamada *ley de Hooke*

$$F = -kx$$

La energía potencial se obtiene de $F = -\partial U_{x,t} / \partial x$. En este caso es

$$U_{x,t} = \frac{1}{2} kx^2 \quad (1 - 30)$$

y como la energía cinética es

$$T = \frac{p_x^2}{2m} \quad (1 - 31)$$

La ecuación de Hamilton para la energía total de la partícula sometida a este movimiento armónico simple será

$$H = \frac{1}{2}kx^2 + \frac{p_x^2}{2m} \quad (1 - 32)$$

El operador hamiltoniano se obtiene reemplazando p_x por $(\hbar/2\pi i)(\partial/\partial x)$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2}kx^2 \quad (1 - 33)$$

y la ecuación de Schrödinger para el sistema es

$$\left(-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2}kx^2 \right) \Psi = E\Psi \quad (1 - 34)$$

La solución de esta ecuación incluye el uso de *polinomios hermiticos*. Sólo se obtienen soluciones cuando la energía total tiene un valor dado por la ecuación

$$E_v = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k_h}{m}} \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (1 - 35)$$

v (upsilon) es un número llamado *número cuántico vibracional* que sólo puede tener valores enteros 0, 1, 2, ...,

La ecuación (1 - 35) se suele expresar también

$$E_v = h\nu_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (1 - 37)$$

ν_0 es $(1/2\pi) (k_h/m)^{1/2}$ y se llama *frecuencia natural* del oscilador armónico. Se puede observar de esta ecuación que los niveles de energía cuantizada para el oscilador armónico son equidistantes. Una característica muy importante es que la energía más baja posible que corresponde a $v = 0$ es igual a

$$E_0 = \frac{1}{2}h\nu_0 \quad (1 - 39)$$

Aquí se ponen en evidencia las diferencias entre la Mecánica Clásica y la Mecánica Cuántica.

Si, por ejemplo, se considera la interacción entre los átomos de una molécula diatómica, la teoría clásica permite que entre ambos átomos no exista vibración alguna. Por el contrario, en Mecánica Cuántica dos átomos vinculados en una molécula no pueden permanecer siempre a la misma distancia sino que deben experimentar vibraciones respecto de ciertas posiciones de equilibrio acercándose y alejándose mutuamente. Inclusive a la temperatura del cero absoluto la vibración de cada átomo sigue ocurriendo con una energía dada por la (1 - 39). Esta se llama *energía del punto cero*⁶

⁶ Desde el punto de vista ondulatorio, la radiación electromagnética es una oscilación armónica. De acuerdo con lo que acabamos de analizar inferimos que, por el sólo hecho de propagarse en el espacio, la radiación electromagnética está asociada a este tipo de energía aún en el cero absoluto y en el vacío. Es por ello que a la energía del punto cero se la llama también *energía del vacío*. La energía del vacío fue predicha en 1948 por el científico holandés Hendrick B. G. Casimir quien afirmó que al hacer el vacío entre dos placas suficientemente próximas de un capacitor cargado, la energía del punto cero provocaría su descarga. Este fenómeno se conoce como “efecto Casimir” y fue confirmado experimentalmente por Steven K. Lamoreaux (*Physical Review Letters*, Vol. 78, No.1, pages. 5-8; January 6, 1997).

Se especula que la energía del vacío puede tener efecto no sólo sobre las partículas microscópicas sino que es la responsable de una variedad de fenómenos que ocurren en el Universo. Así, por ejemplo, Andrei Sajarov consideró que podía ser la causa de la fuerza de gravedad. Otros científicos han formulado la hipótesis que esa energía puede ser la causante de la creación de materia en el vacío.

A la fecha, varios centros de investigación (Lockheed Palo Alto Research Laboratory, Institute for Advanced Studies in Austin, Texas, Los Alamos National Laboratory, y otros) están abocados a encontrar un aprovechamiento práctico de la energía del punto cero.

1 - 14. El desarrollo de la Mecánica Cuántica

En 1925, Werner Heisenberg desarrolló por primera vez los principios de la Mecánica Cuántica mediante un sistema que incluía matrices. Un año antes, Louis de Broglie había predicho que los electrones y otras partículas presentaban propiedades ondulatorias, — lo que sería confirmado en 1927 por los experimentos de Davisson y Germer sobre la difracción de electrones. Este concepto condujo a Erwin Schrödinger a desarrollar un sistema de Mecánica ondulatoria que posteriormente demostró que era matemáticamente equivalente a la Mecánica de matrices de Heisenberg. Schrödinger utilizó un método más versátil al formular la Mecánica Cuántica basándose en diversos postulados que incluyen reglas para construir *operadores mecánico - cuánticos*. El más importante de estos es el operador que se relaciona con la energía y que se conoce como *operador hamiltoniano* y que se simboliza con $\hat{H}$. En este caso la energía E se obtiene resolviendo la ecuación diferencial

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

Al aplicar esta ecuación a átomos o moléculas sólo es posible resolverla para ciertos valores de la energía E y por ello se dice que la energía está *cuantizada*. La ecuación de Schrödinger es una ecuación diferencial de segundo orden. Sólo ciertas funciones, llamadas funciones de onda, son sus soluciones posibles. De esta manera, como resultado de una ecuación aparece la cuantización. Las funciones que son soluciones de la ecuación de Schrödinger tienen un significado especial: al elevarlas al cuadrado (o si son complejas, al multiplicarlas por sus respectivos complejos conjugados), se obtiene la *densidad de probabilidad* de que la partícula a la cual la función de onda está asociada esté presente en una determinada región pequeña del espacio.

Los principios de la Mecánica Cuántica permiten resolver diversos problemas dinámicos de observables físicos que se estudian en los cursos de Física moderna: la partícula en una caja, el os-

cilador armónico, el electrón en el átomo de hidrógeno, etc.

1 - 15. Postulados de la Mecánica Cuántica.

Desde el punto de vista histórico, la Mecánica Cuántica se desarrolló por analogía con la teoría ondulatoria clásica de la radiación electromagnética. Hoy en día se la estudia sobre la base de un número reducido de postulados. A partir de estos postulados se derivan, por vía deductiva, consecuencias observacionales que pueden contrastarse exitosamente con los datos experimentales.

Postulado I.

El estado físico de una partícula, o de un sistema de partículas, se describe completamente mediante una función de onda apropiada $\Psi_{(x,y,z,t)}$

Esta función $\Psi_{(x,y,z,t)}$ contiene toda la información que se puede obtener acerca del sistema.

Postulado II

Toda variable dinámica⁷ que corresponda a una cantidad física observable (energía potencial, cantidad de movimiento, etc.) puede representarse por un operador lineal hermitico.

En la tabla 1 - 1 se dan los operadores más comunes en Mecánica Cuántica derivados de expresiones clásicas.

La función $\Psi_{(x,y,z,t)}$ debe ser una función de buen comportamiento, continua y cuadráticamente integrable.

⁷ *Variable dinámica* es cualquier magnitud física asociada a un sistema en movimiento, por ejemplo, energía, velocidad, posición, momento lineal, aceleración, etc.

Las funciones de onda posibles $\Psi_{(x,y,z,t)}$ se obtienen resolviendo la ecuación de Schrödinger adecuada teniendo en cuenta las condiciones limitantes.

Postulado III

Los únicos valores posibles que pueden resultar de un observable físico G son los autovalores de la función $\hat{G}\Psi_i = g_i\Psi_i$ $g_i \in \mathbb{R}$

donde $\hat{G}$ representa el operador sobre una propiedad física como las que se ejemplifican en la Tabla 1 - 1. Los valores propios g_i que se obtienen resolviendo la ecuación representan todos los valores posibles de una medición individual de esa propiedad. Por ejemplo, la solución de la ecuación de la energía

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

proporciona todos los valores posibles de la energía para un sistema dado.

Variable clásica	Operador de Mecánica Cuántica	Operación
Posición x	$\hat{x}$	x
Momento lineal p_x	$\hat{p}_x$	$\frac{h}{2\pi i} \left(\frac{\partial}{\partial x} \right)$
Momento angular L_z (rotación alrededor de un eje Z)	$\hat{L}_z$	$\frac{h}{2\pi i} \left(\frac{\partial}{\partial \phi} \right)$
Energía cinética T	$\hat{T}$	$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2$
Energía potencial $U_{(x,y,z)}$	$\hat{U}$	U (multiplicación)
Sistema dependiente del tiempo $E = T + U$	$\hat{E}$	$-\frac{h}{2\pi i} \left(\frac{\partial}{\partial t} \right)$
Energía Total $E = T + U$ (Sistema conservador)	$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U}$	$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + U$
H (hamiltoniano)		

Tabla 1 - 1. Operadores de Mecánica Cuántica

Postulado IV

Si $\hat{G}$ es un operador que representa a un observable físico, entonces aquellas funciones propias de G forman un conjunto completo

Un conjunto de funciones $g_1, g_2, \dots, g_n, \dots$ se dice que es un *conjunto completo*, si cualquier función f que sea de buen comportamiento y que cumpla con las mismas condiciones limitantes que las g_i puede desarrollarse como una combinación lineal de esas funciones g_i , según $f = \sum c_i g_i$.

1 -16. Teorema del desarrollo

El Postulado II establece que el operador lineal que representa a una cantidad física observable es hermitico.

La propiedad hermitica de los operadores de la Mecánica Cuántica conduce a un resultado importante. Consideremos dos funciones propias Ψ_n y Ψ_k del operador hamiltoniano, entonces

$$\hat{H}\Psi_n = E_n\Psi_n \quad \text{y} \quad \hat{H}\Psi_k = E_k\Psi_k \quad (1 - 40)$$

Tomemos el complejo conjugado de la segunda función de la ecuación (1 - 40) $(\hat{H}\Psi_k)^* = E_k\Psi_k^*$ y multiplicamos la primera ecuación por Ψ_k^* y la segunda por Ψ_n . Integramos ambas ecuaciones resultantes sobre todo el espacio

$$\int \Psi_k^* \hat{H}\Psi_n d\tau = E_n \int \Psi_n \Psi_k^* d\tau$$

$$\int \Psi_n (\hat{H}\Psi_k)^* d\tau = E_k \int \Psi_n \Psi_k^* d\tau$$

Restando estas dos ecuaciones y transponiendo términos

$$(E_n - E_k) \int \Psi_n \Psi_k^* d\tau = \int \Psi_k^* \hat{H} \Psi_n d\tau - \int \Psi_n (\hat{H} \Psi_k)^* d\tau \quad \int \Psi_n \Psi_k^* d\tau = \delta_{kn} \quad (1 - 45)$$

La propiedad hermítica establece que

$$\int \Psi_k^* \hat{H} \Psi_n d\tau = \int \Psi_n (\hat{H} \Psi_k)^* d\tau \quad (1 - 41)$$

Por lo tanto

$$(E_n - E_k) \int \Psi_n \Psi_k^* d\tau = 0 \quad (1 - 42)$$

Si $E_n \neq E_k$

$$\int \Psi_n \Psi_k^* d\tau = 0 \quad k \neq n \quad (1 - 43)$$

La ecuación (1 - 43) es la relación de *ortogonalidad*. Dos funciones propias del operador hermítico son *ortogonales*

El concepto de ortogonalidad puede obtenerse por extensión a partir del concepto de ortogonalidad de dos vectores ordinarios en el espacio tridimensional. Si las componentes x, y, z de los vectores son a_x, a_y, a_z y b_x, b_y, b_z , la condición de ortogonalidad es

$$a_x b_x + a_y b_y + a_z b_z = 0$$

o, recordando que el producto escalar de dos vectores mutuamente perpendiculares es 0

Si $k = n$ la condición de normalización es

$$\int \Psi_n \Psi_n^* d\tau = 1 \quad ^8 \quad (1 - 44)$$

Las condiciones se escriben usualmente

donde la función δ_{kn} se denomina *delta de Kronecker* y se define por

$$\delta_{kn} = 1 \quad \text{si} \quad n = k$$

$$\delta_{kn} = 0 \quad \text{si} \quad n \neq k$$

El conjunto de funciones Ψ_i que satisfacen la ecuación (1 - 45) se denomina *conjunto ortonormal*. Esta propiedad de las funciones propias de los operadores hermíticos permite desarrollar una función arbitraria en el dominio de definición del conjunto ortonormal en función de los miembros de ese conjunto.

Supongamos que f es una función arbitraria en el dominio del conjunto ortonormal. Entonces, para una ecuación

$$\hat{G} \Psi_n = g_n \Psi_n$$

la función f arbitraria puede expresarse como una serie de coeficientes constantes c_n (que pueden ser reales o imaginarios)

$$f = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \Psi_n \quad \forall f; c_n \in \mathbb{C} \quad (1 - 46)$$

Para determinar los coeficientes de esta serie multiplicamos por Ψ_k^* e integramos en todo el espacio de modo que

$$\int \Psi_k^* f d\tau = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \int \Psi_n \Psi_k^* d\tau$$

Por la ecuación (1 - 45) esto se transforma en

$$\int \Psi_k^* f d\tau = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \delta_{kn}$$

⁸ Si el resultado de la integral fuese un cierto número $b \neq 1$, basta dividir la función de onda y su conjugada por $\sqrt{b}$. La nueva función es también función propia del operador hamiltoniano y queda normalizada.

De acuerdo con las propiedades de δ_{kn} la suma del lado derecho se reduce a un término único c_k , tenemos así para los coeficientes

$$c_k = \int \Psi_k^* f d\tau \quad (1 - 47)$$

Esta manera sencilla y selecta de desarrollar una función a partir de un conjunto ortonormal es muy usada en Mecánica Cuántica.

Pero como $m \neq n$ resulta que $m - n \neq 0$ ya que

$$e^{i(m-n)2\pi} = \cos(m-n)2\pi + i \sin(m-n)2\pi$$

La ortogonalidad surge del hecho que el coseno de cualquier múltiplo entero de 2π es 1 mientras que el seno de cualquier múltiplo entero de 2π es 0. Por lo tanto $e^{i(m-n)2\pi} = 1$ y $[e^{i(m-n)2\pi} - 1] = 0$; con lo que la integral, efectivamente, vale 0.

Problema:

4. Demostrar que las funciones $e^{in\phi}$ en la que $n = 0 \pm 1 \pm 2, \dots$ forman un conjunto ortogonal en el intervalo $0 \leq \phi \leq 2\pi$

Solución:

Dada la ecuación

$$\int \Psi_n \Psi_k^* d\tau = \delta_{kn} \quad (1 - 45)$$

donde la función δ_{kn} se denomina *delta de Kronecker* y se define por

$$\delta_{kn} = 1 \quad \text{si} \quad n = k$$

$$\delta_{kn} = 0 \quad \text{si} \quad n \neq k$$

El conjunto de funciones Ψ_n que satisfacen la ecuación (1 - 45) se denomina *conjunto ortonormal* u *ortogonal*

Para nuestro problema, la condición de ortogonalidad en el intervalo citado es que para $m \neq n$

$$\int_0^{2\pi} (e^{in\phi})^* e^{im\phi} d\phi = 0$$

Evaluando la integral, se encuentra que

$$\int_0^{2\pi} e^{i(m-n)\phi} d\phi = \frac{1}{i(m-n)} [e^{i(m-n)2\pi} - 1]$$

Postulado V

El valor medio de un observable físico G en un sistema descrito por una función de estado $G = \Psi(q,t)$ es

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

Postulado VI

La evolución temporal de un sistema mecánico – cuántico (no perturbado) viene dado por

$$-\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi \quad \text{para} \quad \Psi(q_i, t)$$

Si la función de onda es independiente del tiempo

$$\hat{H} \Psi(q) = E \Psi(q)$$

Esto es simplemente decir que la función de onda está dada por la ecuación de Schrödinger

$$\left[-\frac{h}{8\pi^2 m} \nabla^2 + U(x, y, z, t) \right] \Psi = -\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

Usualmente se agrega otro postulado

Quando se efectúan determinaciones para un gran número de partículas el valor medio $\bar{A}$ o el

valor esperado $\langle A \rangle$ de un observable se obtiene mediante la ecuación:

$$\bar{A} = \langle A \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \hat{A} \Psi d\tau}{\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \Psi d\tau} \quad (1 - 48)$$

donde $\hat{A}$ es el operador correspondiente al observable A . Si las funciones de onda están normalizadas, el denominador de la (1 - 48) es 1 y

$$\bar{A} = \langle A \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \hat{A} \Psi d\tau \quad (1 - 49)$$

Problema:

5. Sabiendo que la función de onda para el estado 1s del átomo de hidrógeno es

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

y que la función potencial es

$$U = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Calcular el valor medio de la energía potencial del estado fundamental del átomo de hidrógeno

Solución:

El valor medio de la energía potencial surge de la expresión

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

Siendo la función potencial

$$U = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Como esta función está expresada por el radio vector y no por las coordenadas cartesianas, debemos pasar a coordenadas polares y

$$d\tau = r^2 \sin \theta d\theta d\phi dr$$

$$\begin{aligned} \langle U \rangle &= \int \Psi^* \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \Psi dr = \\ &= \frac{1}{\pi a_0^3} \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \int_0^\infty r e^{-2r/a_0} dr \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \end{aligned}$$

como las dos últimas integrales valen 4π

$$\begin{aligned} \langle U \rangle &= \frac{1}{\pi a_0^3} \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) 4\pi \int_0^\infty r e^{-2r/a_0} dr = \\ &= \frac{1}{\pi a_0^3} \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) 4\pi \left(\frac{a_0}{2} \right)^2 \\ &= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \end{aligned}$$

1 -17. Partícula en una caja unidimensional

Uno de los ejemplos típicos donde se muestra que la energía de una partícula confinada en una región espacial y en movimiento está cuantizada, es el de la partícula en una caja. Si bien una partícula en una caja se puede mover en todas direcciones, para facilitar el estudio de cómo encontrar la función de onda que describe sus propiedades, se analiza el movimiento unidimensional. Es decir, se supone que la partícula se mueve a lo largo de un cierto eje x en un intervalo $0 \leq x \leq L$ comprendido por la longitud lateral de la caja. (Figura 1 - 2)

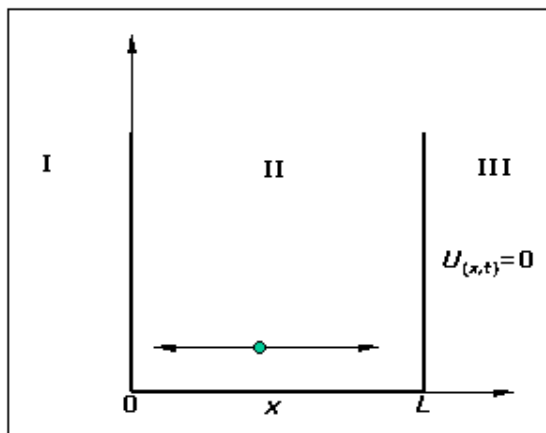


Figura 1 – 2. Representación del movimiento unidimensional de una partícula en una caja de paredes rígidas, altura infinita y espesor puntual

Las paredes de la caja se consideran perfectamente rígidas (indeformables) pero de espesor puntual. Las paredes laterales de la caja se consideran de altura infinita lo que hace que la partícula esté confinada (si la altura de la pared fuese finita, actuaría como “barrera de potencial” y podría ser atravesada por la partícula gracias al llamado *efecto túnel*). Se supone que no existen campos externos que actúen sobre la partícula. En consecuencia, el potencial en el interior de la caja es nulo en todos sus puntos.

El Postulado I establece que el estado físico de la partícula se define por una cierta función de onda $\Psi(x,y,z)$.

El Postulado II nos dice que una variable dinámica, por ejemplo la energía de la partícula, puede calcularse mediante una ecuación en la que un operador hermítico lineal opera sobre dicha variable. En nuestro caso se plantea la ecuación

$$\hat{H}\Psi_{(x)} = E_{(x)}\Psi_{(x)} \quad (1 - 50)$$

que hay que resolver.

Resolver analíticamente un sistema implica conocer las funciones de onda y las energías asociadas. Mientras que en la Mecánica Clásica se emplea para ello la ecuación de Hamilton $H = T + U$ la ecuación que se plantea es

$$H = T = \frac{p_x^2}{2m} \quad (U = 0 \text{ por las condiciones impuestas})$$

En Mecánica Cuántica, debemos reemplazar el momento lineal p_x por el *operador del momento lineal* $\hat{p}_x$

$$\hat{p}_x = \frac{h}{2\pi i} \left(\frac{\partial}{\partial x} \right)$$

de donde

$$\hat{p}_x^2 = -\frac{h^2}{4\pi^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} \right)$$

y, debemos reemplazar H por el *operador hamiltoniano* $\hat{H}$

$$\hat{H} = \left(\frac{1}{2m} \right) \left(-\frac{h^2}{4\pi^2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \quad (1 - 51)$$

Llevando esta expresión a la (1 - 50)

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{\partial^2 \Psi_{(x)}}{\partial x^2} = E_{(x)} \Psi_{(x)}$$

$$\frac{\partial^2 \Psi_{(x)}}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 m E_{(x)}}{h^2} \Psi_{(x)} = 0 \quad (1 - 52)$$

Esta es una ecuación diferencial de segundo orden del tipo

$$\frac{d^2 f(x)}{dx^2} + c^2 f(x) = 0 \quad (1 - 53)$$

cuya solución general es del tipo

$$f(x) = A \cos \omega x + B \sin \omega x \quad (1 - 54)$$

Para nuestro caso particular

$$\omega = \frac{2\pi}{h} (2mE_{(x)})^{1/2} \quad (1 - 55)$$

es solución de la función

$$\Psi_{(x)} = A \cos \omega x + B \sin \omega x \quad (1 - 56)$$

Sólo que queda por determinar los valores de las constantes A y B . Si bien ω surge de una tabla de integrales, los valores de A y B sólo se pueden hallar analizando los aspectos físicos del problema.

En el exterior de la caja (zonas I y III del gráfico de la Figura 1 -2), la probabilidad de encontrar a la partícula es nula con lo que su energía (que es la cinética) es también nula y podemos escribir $\Psi_I = 0$ y $\Psi_{III} = 0$.

Una de las condiciones que debe cumplir la función de onda de buen comportamiento es de ser continua. Si el espesor de las paredes es puntual y en las caras exteriores de las paredes $\Psi = 0$ tendremos que, por esa condición de continuidad, en $x = 0$ y en $x = L$ la función de onda también vale cero. Explicitando el valor de ω dado por la (1 - 55)

$$\Psi_{(x)} = A \cos \left[\frac{2\pi}{h} (2mE_{(x)})^{1/2} x \right] + B \sin \left[\frac{2\pi}{h} (2mE_{(x)})^{1/2} x \right] \quad (1 - 57)$$

Esto implica que para $x = 0$

$$A \cos \left[\frac{2\pi}{h} (2mE_{(x)})^{1/2} x \right] = 0 \quad (1 - 58)$$

$$B \sin \left[\frac{2\pi}{h} (2mE_{(x)})^{1/2} x \right] = 0 \quad (1 - 59)$$

Siendo $\omega > 0$ y $\cos \omega x = 1$ para $x = 0$, la única posibilidad de que se cumpla la (1 - 58) es que $A = 0$. Si B fuese también cero, por la (1 - 17) sería $\Psi_{(x)} = 0$ para todos los valores de x . *Esto implicaría que la partícula no está en la caja*. Por lo tanto

$$\Psi_{(x)} = B \sin \left[\frac{2\pi}{h} (2mE_{(x)})^{1/2} x \right] \quad (1 - 60)$$

En el extremo L de la caja se debe cumplir la condición de continuidad

$$B \sin \left[\frac{2\pi}{h} (2mE_{(x)})^{1/2} L \right] = 0 \quad (1 - 61)$$

y como $B \neq 0$ el argumento del seno debe ser cero. Esta condición la cumple cualquier múltiplo entero de π . Por consiguiente

$$\frac{2\pi}{h} (2mE_{(x)})^{1/2} L = n\pi \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (1 - 62)$$

La (1 - 62) nos dice que la energía de la partícula en movimiento *confinada* en la caja depende de n (n no puede ser cero pues $E_{(x)}$ sería cero, lo que implicaría que la partícula está en reposo). En general, para indicar esta dependencia, se sustituye $E_{(x)}$ por E_n en la (1 - 62). Elevando al cuadrado sus dos miembros y despejando E_n se obtiene

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (1 - 63)$$

que reemplazada en la (1 - 63) muestra que

$$\Psi_{(x)} = B \sin \frac{n\pi}{L} x \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (1 - 64)$$

Por último, resta calcular el valor de B . Como la función $\Psi_{(x)}$ debe ser normalizada, se tendrá que cumplir

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_{(x)}^2 dx = 1$$

Esto es

$$\int_0^L B^2 \sin^2 \left(\frac{n\pi}{L} x \right) dx = 1 \quad (1 - 65)$$

De la Tabla de integrales encontramos que

$$\int \sin^2 ax \, dx = \frac{x}{2} - \frac{\sin 2ax}{4a} + C$$

Resolviendo la integral (1 - 65) se encuentra que

$$B = \left(\frac{2}{L} \right)^{1/2}$$

de donde

$$\Psi_{n(x)} = \left(\frac{2}{L} \right)^{1/2} \sin \frac{n\pi}{L} x \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (1 - 66)$$

De esta manera encontramos que una partícula *confinada* en movimiento tiene su energía cuantizada. Se puede demostrar que si la partícula es libre su energía no está cuantizada.

Los números cuánticos surgen así de la ecuación de Schrödinger e imponen restricciones a los valores permitidos de energía.

Ningún sistema físico real tiene una energía potencial tan simple como el considerado para la partícula en una caja, pero este modelo sirve de base para estudiar el comportamiento de ciertas partículas, como los electrones π de los dobles enlaces conjugados, tan frecuentes en los compuestos orgánicos o el movimiento traslacional de las moléculas de un gas.

1 - 18. Postulado de Born

En 1926, Max Born sugirió una interpretación más amplia y muy significativa de la función propia Ψ que describe las propiedades dinámicas de una partícula. Su idea fue que, si la función propia es real – o sea que no incluye $\sqrt{-1}$ –, su cuadrado multiplicado por un pequeño elemento de volumen $dx \, dy \, dz$ es *proporcional* a la probabilidad de que la partícula esté presente en ese elemento.

Según esto, la función propia proporciona información acerca de la *densidad de probabilidad* o distribución probabilística de la partícula.

Hemos visto que para que la función propia sea aceptable debe cumplir ciertas condiciones. Una de ellas es que tenga un *valor único* en cada instante ya que la probabilidad de que se encuentre en cada región solamente puede tener un único valor. Otra condición es que sea *finita* en todas las regiones del espacio, de lo contrario la ecuación de Schrödinger no sería aplicable. Además la función debe ser *continua* y de *cuadrado integrable*.

Como las funciones propias suelen ser complejas — y el cuadrado de una función compleja suele ser también una expresión compleja — Born consideró que la probabilidad de encontrar a una partícula en un elemento de volumen $dx \, dy \, dz$ es *proporcional* a $\Psi\Psi^* \, dx \, dy \, dz$.

Sin embargo, es posible *normalizar* una función propia de manera que la probabilidad sea *igual* a $\Psi\Psi^* \, dx \, dy \, dz$.

Hemos visto que si Ψ es una función propia, multiplicándola por una constante k sigue siendo una función propia. Aplicando esto a la ecuación de Schrödinger

$$\hat{H}(a\Psi) = E(a\Psi)$$

De modo que para una ecuación de Schrödinger dada hay un conjunto infinito de funciones propias que la satisfacen y que solo difieren en factores numéricos. Es necesario saber, en particular, qué función propia ocasiona que $\Psi\Psi^* \, dx \, dy \, dz$ sea *igual* a la probabilidad de que la partícula se encuentre en el elemento de volumen $dx \, dy \, dz$. Para determinar esto se parte de la base que la probabilidad de encontrar a la partícula en *cualquier* sitio del espacio debe ser igual a la unidad. La integral sobre todo el espacio es

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi\Psi^* \, dx \, dy \, dz = 1 \quad (1 - 67)$$

que se suele representar esquemáticamente

$$\int \Psi \Psi^* d\tau = 1 \quad (1 - 68)$$

Aquí $d\tau$ representa al elemento de volumen y se sobreentiende que la integración se efectúa sobre todo el espacio. La expresión (1 - 68) se conoce como *condición de normalización*.

Supongamos que se plantea la ecuación de Schrödinger para una cierta función propia ϕ y al integrar la (1 - 68) no se obtiene la unidad sino un cierto valor b .

$$\int \phi \phi^* d\tau = b \quad (1 - 69)$$

Por lo tanto, la función de onda requerirá ser ajustada para que la integral valga 1. Esto se logra dividiendo ϕ y ϕ^* por la raíz cuadrada de b y se obtiene

$$\int \frac{\phi}{\sqrt{b}} \frac{\phi^*}{\sqrt{b}} d\tau = 1 \quad (1 - 70)$$

La nueva función

$$\Psi = \frac{\phi}{\sqrt{b}}$$

es tal que $\Psi \Psi^* d\tau$ es la probabilidad de encontrar a la partícula en el elemento de volumen $d\tau$. El proceso de ajuste se llama *normalización* y la función propia resultante es una *función propia normalizada*. Si el movimiento de la partícula estuviese restringido a una sola dirección, por ejemplo a lo largo de un cierto eje x , $\Psi \Psi^* dx$ da la probabilidad de encontrar a la misma en un intervalo entre x y $x + dx$.

Problemas:

6. La función de onda para el estado fundamental de una partícula en una caja unidimensional de longitud L es

$$\Psi = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \text{sen}\left(\frac{\pi x}{L}\right)$$

Suponga que la caja tiene una longitud de 10,0 mm. Calcule la probabilidad de que la partícula se encuentre (a) entre $4,95 \leq x \leq 5,05$ (b) en la mitad derecha de la caja (c) entre $9,90 \leq x \leq 10,0$.

Solución:

La probabilidad de encontrar a la partícula está vinculada al cuadrado de la función de onda. En nuestro caso

$$\Psi^2 = \frac{2}{L} \text{sen}^2\left(\frac{\pi x}{L}\right)$$

La probabilidad de encontrar a la partícula entre dos puntos a y b es

$$P(a, b) = \int_a^b \Psi^2 dx$$

$$\begin{aligned} &= \frac{2}{L} \int_a^b \text{sen}^2\left(\frac{\pi x}{L}\right) dx = \left(\frac{x}{L} - \frac{1}{2\pi} \text{sen} \frac{2\pi x}{L} \right) \Big|_a^b \\ &= \frac{b-a}{L} - \frac{1}{2\pi} \left(\text{sen} \frac{2\pi b}{L} - \text{sen} \frac{2\pi a}{L} \right) \end{aligned}$$

Siendo $L = 10,0 \text{ mm}$

(a)

$$\begin{aligned} P(4,95; 5,05) &= \frac{0,10}{10,0} - \frac{1}{2\pi} \left(\text{sen} \frac{2\pi 5,05}{10,0} - \text{sen} \frac{2\pi 4,95}{10,0} \right) \\ &= 0,020 \end{aligned}$$

(b)

$$P(5,05; 10,0) = 0,5 \quad \text{Por simetría}$$

(c)

$$P(9,90;10,0) = \frac{0,10}{10,0} - \frac{1}{2\pi} \left(\text{sen} \frac{2\pi 10,0}{10,0} - \text{sen} \frac{2\pi 9,90}{10,0} \right) \quad \begin{array}{l} \text{La función de onda para la un partícula en la} \\ \text{caja unidimensional cuando se encuentra en el} \\ \text{estado } n = 1 \text{ es} \end{array}$$

$$= 0,010 - 0,009993 = 7 \times 10^{-6}$$

7. Calcular la separación de los niveles de energía entre $n = 6$ y $n = 5$ para un electrón cuyo movimiento está restringido entre dos átomos distantes $1,0 \text{ nm}$. Suponga que el electrón sólo se puede mover en una dirección. Expresa el resultado en joules, electronvolt y kilojoules por mol. Datos: $m_e = 9,109 \times 10^{-31} \text{ kg}$, $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ Js}$, $1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$, $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Solución:

En este caso el electrón se comporta como una partícula moviéndose en una caja unidimensional. Los valores permitidos de la energía para esta partícula están dados por

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

$$\begin{aligned} E_6 - E_5 &= (36 - 25) \frac{h^2}{8m_e L^2} \\ &= \frac{(6,626 \times 10^{-34})^2}{8 \times 9,109 \times 10^{-31} \times (1,0 \times 10^{-9})^2} \\ &= 6,63 \times 10^{-19} \text{ J} \end{aligned}$$

$$= \frac{6,6 \times 10^{-19} \text{ J}}{1,602 \times 10^{-19} \text{ J/eV}} = 4,14 \text{ eV}$$

La variación de energía para un electrón al pasar de $n = 6$ a $n = 5$ es $6,63 \times 10^{-22} \text{ kJ}$. Para N_A electrones será $6,63 \times 10^{-22} \times 6,022 \times 10^{23} = 399 \text{ kJ/mol}$

8. Calcular los valores esperados de p y p^2 para una partícula en una caja unidimensional cuando se encuentra en el estado $n = 1$

Solución:

$$\Psi_1 = \left(\frac{2}{L} \right)^{1/2} \text{sen} \left(\frac{\pi x}{L} \right) \quad \text{y} \quad \hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}$$

$$\begin{aligned} \langle p \rangle &= \int_0^L \Psi_1^* \hat{p} \Psi_1 dx \\ &= \frac{2\hbar}{iL} \int_0^L \text{sen} \left(\frac{\pi x}{L} \right) \frac{d}{dx} \text{sen} \left(\frac{\pi x}{L} \right) dx \\ &= \frac{2\pi\hbar}{iL^2} \int_0^L \text{sen} \left(\frac{\pi x}{L} \right) \cos \left(\frac{\pi x}{L} \right) dx = 0 \end{aligned}$$

(El valor esperado es 0 debido que la partícula se mueve con la misma probabilidad hacia la derecha que hacia la izquierda)

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

$$\begin{aligned} \langle p^2 \rangle &= -\frac{2\hbar^2}{L} \int_0^L \text{sen} \left(\frac{\pi x}{L} \right) \frac{d^2}{dx^2} \text{sen} \left(\frac{\pi x}{L} \right) dx \\ &= \left(\frac{2\hbar^2}{L} \right) \left(\frac{\pi}{L} \right)^2 \int_0^L \text{sen}^2 \left(\frac{\pi x}{L} \right) dx \end{aligned}$$

Haciendo $\pi/L = a$

$$\begin{aligned} \langle p^2 \rangle &= \left(\frac{2\hbar^2}{L} \right) \left(\frac{\pi}{L} \right)^2 \left(\frac{1}{2} x - \frac{1}{4a} \text{sen} 2ax \right) \Big|_0^L \\ &= \left(\frac{2\hbar^2}{L} \right) \left(\frac{\pi}{L} \right)^2 \left(\frac{L}{2} \right) = \frac{\hbar^2}{4L^2} \end{aligned}$$

Si para resolver un problema se necesita un conocimiento de un curso anterior, su desconocimiento no será importante. Si el conocimiento que se desconoce es de este curso, estará justificado el desconocerlo.

9. Normalice las siguientes funciones de onda: (a) $\sin(n\pi x/L)$ en el intervalo $0 \leq x \leq L$ (b) una constante en el rango $-L \leq x \leq L$ (c) $e^{-r/a}$ en el espacio tridimensional (un volumen elemental en las tres dimensiones puede expresarse $d\tau = r^2 \sin\theta d\theta d\phi$; con

$$0 \leq r \leq \infty; 0 \leq \theta \leq \pi; 0 \leq \phi \leq 2\pi.$$

Solución:

Se requiere $\int \Psi^* \Psi d\tau = 1$ de modo que escribamos $\Psi = N\phi$, debiendo hallar N para la función ϕ .

(a) La función es real, haciendo $\Psi^* \Psi = \Psi^2 = N^2 \phi^2$

$$\begin{aligned} \int_0^L N^2 \sin^2 \frac{n\pi x}{L} dx &= \frac{1}{2} N^2 \int_0^L \left(1 - \cos \frac{2n\pi x}{L} \right) dx \\ &= \frac{1}{2} N^2 \left(x - \frac{L}{2n\pi} \sin \frac{2n\pi x}{L} \right) \Big|_0^L \end{aligned}$$

Para $x = 0$ la integral vale 0, para $x = L$, el segundo término del paréntesis se anula y la integral solo puede valer 1 si $N = (2/L)^{1/2}$

$$(b) \quad N^2 \int_{-L}^L c^2 dx = 2N^2 c^2 L$$

La integral valdrá 1 si

$$N = \frac{1}{c(2L)^{1/2}}$$

(c) Como $d\tau = r^2 \sin\theta d\theta d\phi$

$$\begin{aligned} (d) \quad N^2 \int_0^\infty e^{-2r/a} r^2 dr \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \\ = N^2 \left(\frac{a^3}{4} \right) \times (2) \times (2\pi) \end{aligned}$$

Esta integral será igual a 1 si

$$N = \frac{1}{(\pi a^3)^{1/2}}$$

En cualquier serie de cálculos, los errores tienden a ocurrir en el extremo opuesto al extremo en el que usted empieza a verificar si existen errores.

1 - 16. Principio de correspondencia de Bohr

Al representar gráficamente $\Psi = f(x)$ y $\Psi^2 = f(x)$ para la partícula en una caja analizada en la sección 1 - 14, obtenemos distintas curvas sinusoidales según los valores de n (Figura 1 - 3).

Si observamos la distribución de Ψ^2 en función de x para $n = 2$ observamos que la probabilidad de encontrar a la partícula en el punto medio $L/2$ es nula, aunque tiene una probabilidad alta de encontrarse a ambos lados del punto medio. Esta situación puede enfocarse desde tres puntos de vista.

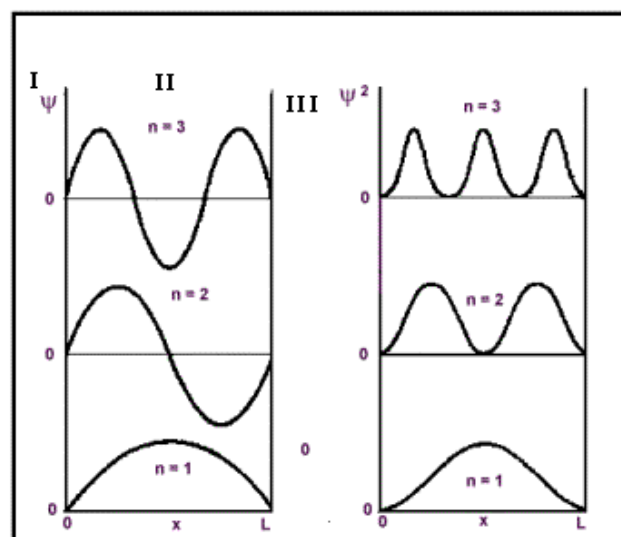


Figura 1 - 3. Representación de Ψ y Ψ^2 para algunos valores de n de una partícula moviéndose

en una única dimensión en una caja de paredes rígidas, altura infinita y espesor puntual.

1. La partícula puede moverse de un lado a otro del punto medio *sin pasar nunca* a través del mismo. Esto resultaría sorprendente.
2. La partícula se halla “dispersa” en todo el espacio, siendo la densidad de la dispersión grande en ambos lados y exactamente igual a cero en el centro. La noción de partícula dispersa puede compararse con lo que observaríamos si le acoplamos una luz y una cámara fotográfica con un gran tiempo de exposición de su movimiento. Las densidades probabilísticas representan este promedio temporal.
3. El principio de incertidumbre nos dice que es imposible determinar con exactitud y en forma simultánea la posición y la cantidad de movimiento de un cuerpo que se mueve. Por lo tanto, si bien la curva que nos da la probabilidad toma — por una cuestión de continuidad — el valor cero en un punto dado, no establecemos la probabilidad en un punto sino solo la probabilidad de encontrar a la partícula en un intervalo que por más estrecho que sea, su valor no es nulo.

Analizando la ecuación (1 - 63) encontramos que la energía de la partícula depende de n y que si $n = 0$ la función de onda es cero en todas partes y no podemos detectar la partícula (o está en reposo o no existe). La energía que tiene la partícula para $n = 1$ se denomina *energía del punto cero* o *energía del estado fundamental*. Este valor es

$$E_0 = \frac{h^2}{8mL^2} \quad (1 - 71)$$

Para un nivel de energía E_n es

$$E_n = n^2 E_0 \quad (1 - 72)$$

Analicemos la diferencia de energía entre dos niveles consecutivos n y $n + 1$

$$E_{n+1} - E_n = [(n + 1)^2 - n^2] E_0 = (2n + 1) E_0 \quad (1 - 73)$$

Sabiendo que $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$, es

$$E_0 = \frac{5,49 \times 10^{-68} \text{ J}^2 \text{ s}^2}{mL^2}$$

Si la partícula es un electrón de masa $m_e = 0,9 \times 10^{-30} \text{ kg}$ y se mueve en una caja de $L = 10^{-10} \text{ m}$, que es del orden del tamaño de un átomo, entonces $E_0 = 5,5 \times 10^{-18} \text{ J}$. Este valor de energía se encuentra en la región de los rayos X de alta frecuencia. La diferencia entre los niveles $n = 1$ y $n = 2$ es $1,65 \times 10^{-17} \text{ J}$. Si la partícula cae del nivel $n = 2$ al $n = 1$ emitirá un fotón que puede ser en ese rango de frecuencias que puede ser detectado.

En cambio si la partícula es una bolilla de masa $m = 10^{-3} \text{ kg}$ y $L = 1 \text{ cm}$. La energía del nivel fundamental es $E_0 = 5,49 \times 10^{-61} \text{ J}$. Supongamos que la bolilla se mueve con una velocidad de 1 cm/s . Entonces su energía cinética es $(10^{-3} \text{ kg} \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}^2)/2 = 5 \times 10^{-8} \text{ J}$. El número cuántico n será

$$n^2 = \frac{E_n}{E_0} = \frac{5 \times 10^{-8} \text{ J}}{5,49 \times 10^{-61} \text{ J}} \approx 10^{53}$$

de donde $n = 3 \times 10^{26}$. Para observar la cuantización de este sistema habría que distinguir entre una energía de $5 \times 10^{-8} \text{ J}$ y otra que difiere de $5 \times 10^{-8} \text{ J}$ en una magnitud del orden de 10^{-26} J . Dado que este grado de precisión es imposible de obtener experimentalmente, la cuantización de la energía de la bolilla es indetectable y es perfectamente válido estudiar su energía cinética según la Mecánica Clásica. Este ejemplo ilustra el llamado *principio de correspondencia* de Bohr que puede enunciarse:

En el límite de los números cuánticos altos, los resultados de la Mecánica Cuántica se aproximan a los de la Mecánica Clásica.

Siempre que tratamos con partículas *masivas*, como bolillas, pelotas de golf, etc., la Mecánica Cuántica se reduce a la Mecánica Clásica.

Si se observa el gráfico de la Figura 1 - 3, para $n = 2$ se nota que en el punto $x = L/2$ Ψ_1 se anula, lo que implicaría que la probabilidad de encontrar a la partícula en ese punto es nula. La Mecánica Cuántica salva este inconveniente aplicando el principio de incertidumbre. Por lo tanto

Al hablar de probabilidad en Mecánica Cuántica nos referimos no a la de hallar a la partícula en un punto sino en un intervalo comprendido entre un punto x y otro $x + dx$.

Desde un punto de vista estrictamente teórico el principio de incertidumbre nos habla de una indeterminación en la posición Δx y una indeterminación en la cantidad de movimiento Δp vinculadas por la expresión $\Delta x \Delta p \geq h$. Si observamos el gráfico de la Figura 1 - 3, notaremos que para $n = 3$ hay dos puntos en los que el cuadrado de la función se hace cero. Para $n = 4$ habrá 3 puntos, para $n = 5$ habrá 4 puntos y así sucesivamente. De manera que para un valor de n suficientemente alto, la indeterminación Δx debe considerarse igual a L , el ancho de la caja.

1 - 20. El efecto túnel

Si en lugar de considerar una caja de paredes rígidas de altura infinita se hubiese considerado una caja de paredes de dimensiones finitas, la resolución de la ecuación que da la función de onda toma valores no nulos (aunque pequeños) fuera de la caja. Esto mismo sucede si se interpone en la trayectoria de la partícula una barrera.

Analizaremos un caso general en el que una partícula, que se desplaza en una determinada dirección, encuentra una pared finita o un campo de fuerzas que le imponen tener una energía potencial U_0 para atravesarlos. Obviamente, si la energía de la partícula es mayor que U_0 ella vencerá el impedimento. Pero si su energía es ligeramente menor, la Mecánica Cuántica nos sorprende con un resultado que es imposible según la Mecánica Clásica.

Consideremos una partícula de masa m que se mueve en la dirección $+x$ según el esquema de la Figura 1 - 4. Para atravesar esta “barrera de potencial” la partícula tendría que tener una energía potencial

$$U(x) \geq U_{(0)} \text{ en } 0 \leq x \leq a$$

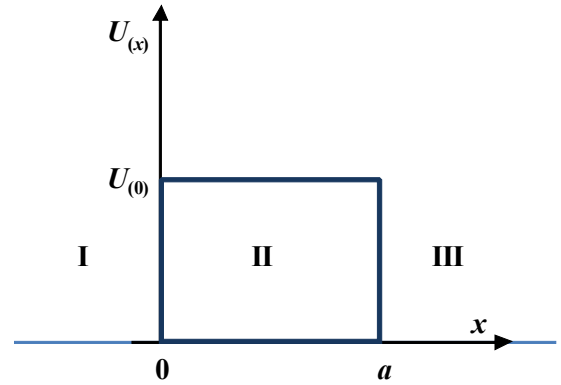


Figura 1 - 4. Barrera de energía potencial de magnitud (altura) $U_{(0)}$ y de espesor a .

Si la energía mecánica total de la partícula, E , es menor que $U_{(0)}$ la Mecánica Clásica nos dice que no podrá atravesar la región indicada con II en el diagrama, ni llegar a la región III. Por el contrario, considera que puede ser reflejada por la barrera y moverse en la zona I en la dirección $-x$.

Supongamos que en las regiones I y III la partícula se comporta como si estuviera en una caja unidimensional, en las que su energía potencial es cero. En esas regiones se cumplirá que

$$\frac{\partial^2 \Psi_{(x)}}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 m E_{(x)}}{h^2} \Psi_{(x)} = 0$$

Haciendo

$$\frac{h}{2\pi} = \hbar$$

Podemos escribir

$$\frac{\partial^2 \Psi_{(x)}}{\partial x^2} + \frac{2mE_{(x)}}{\hbar^2} \Psi_{(x)} = 0$$

Por comodidad, en vez de expresar las soluciones de la ecuación de Schrödinger como funciones del seno y del coseno, las expresaremos por su equivalente forma exponencial.

En la región I la función de onda Ψ_I toma la forma

$$\Psi_I = Ae^{i\alpha x} + Be^{-i\alpha x} \quad (1 - 74)$$

y en la región III la función de onda Ψ_{III} toma la forma

$$\Psi_{III} = Fe^{i\alpha x} + Ge^{-i\alpha x} \quad (1 - 75)$$

En estas expresiones, A , B , F y G son constantes de integración y

$$\alpha = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad (1 - 76)$$

En cambio, en la región II, si la energía E de la partícula es menor que $U_{(0)}$, la ecuación de Schrödinger tomaría la forma

$$\frac{\partial^2 \Psi_{(x)}}{\partial x^2} = \frac{2m}{\hbar^2} (U_{(0)} - E) \Psi_{(x)} \quad (1 - 77)$$

cuya solución general es del tipo

$$\Psi_{II} = Ce^{\beta x} + De^{-\beta x} \quad (1 - 78)$$

Aquí C y D son constantes de integración y

$$\beta = \frac{\sqrt{2m(U_{(0)} - E)}}{\hbar} \quad (1 - 79)$$

El exponente $[i\alpha x]$ de las ecuaciones (1 - 74) y (1 - 75) está indicando que la partícula se mueve en la dirección x mientras que el exponente $[-i\alpha x]$ indica que se mueve en sentido contrario.

Si analizamos las ecuaciones (1 - 74) y (1 - 78) en términos de comportamiento ondulatorio de la partícula, el coeficiente A expresa la amplitud de la onda incidente; B indica la amplitud de la onda reflejada y F la amplitud de la onda transmitida. Como en la región III la partícula se movería únicamente en la dirección $+x$, el coeficiente G debe ser cero.

Planteadas las ecuaciones que describen los posibles movimientos de la partícula, debe calcularse, aunque sea en forma aproximada, cual es la probabilidad relativa de que la partícula atraviese la barrera de potencial y cual es la probabilidad relativa de que la partícula rebote.

La probabilidad relativa de que la partícula atraviese la barrera de potencial, está dada por el llamado coeficiente de transmisión T

$$T = \frac{|F|^2}{|A|^2} \quad (1 - 80)$$

y la probabilidad relativa de reflexión está dada por el coeficiente de reflexión R

$$R = \frac{|B|^2}{|A|^2} \quad (1 - 81)$$

Para comprobar que la penetración de la barrera es posible, — aún en el caso en que $E < U_{(0)}$ — debe probarse que $T > 0$.

Las condiciones limitantes imponen que la función que describe el comportamiento de la partícula sea continua y su primera derivada también lo sea. Por lo tanto, si en las regiones I y III la energía potencial es cero, en ambos límites de $x = 0$ y en ambos límites de $x = a$, la energía potencial es cero. De aquí se concluye que a ambos lados de cada cara de la barrera la función Ψ tiene el mismo valor.

$$1. \Psi_I(0) = \Psi_{II}(0) \quad (1 - 82)$$

$$2. \Psi_{II}(a) = \Psi_{III}(a) \quad (1 - 83)$$

$$3. \text{grad}\Psi_I(0) = \text{grad}\Psi_{II}(0) \quad (1 - 84)$$

$$4. \text{grad}\Psi_{II}(a) = \text{grad}\Psi_{III}(a) \quad (1 - 85)$$

De acuerdo con las condiciones limitantes

$$A + B = C + D \quad (1-86)$$

$$C e^{\beta \alpha} + D e^{-\beta \alpha} = F e^{i \beta a} \quad (1-87)$$

$$i \alpha (A - B) = \beta (C - D) \quad (1-88)$$

$$\alpha C e^{\alpha a} - \alpha D e^{-\alpha a} = i \beta F e^{i \beta a} \quad (1-89)$$

A partir de las relaciones (1 - 83), (1 - 85) y (1 - 75), se encuentra que para $x = a$

$$C = F \left(\frac{\beta + i \alpha}{2 \beta} \right) e^{(i \alpha - \beta) a} \quad (1-90)$$

$$D = F \left(\frac{\beta - i \alpha}{2 \beta} \right) e^{(i \alpha + \beta) a} \quad (1-91)$$

y a partir de las relaciones (1 - 82), (1 - 84) y (1 - 74)

$$A + B = C + D \quad (1-92)$$

$$i \alpha (A - B) = \beta (C - D) \quad (1-93)$$

Eliminando B de estas dos últimas ecuaciones

$$\begin{aligned} A &= \frac{1}{2 i \alpha} [(\beta + i \alpha) C - (\beta - i \alpha) D] \\ &= F \frac{e^{i \alpha a}}{4 i \alpha \beta} [(\beta + i \alpha)^2 e^{-\beta a} - (\beta - i \alpha)^2 e^{\beta a}] \end{aligned} \quad (1-94)$$

Siendo $|A|^2 = A \times A^*$

$$\begin{aligned} |A|^2 &= \\ |F|^2 \frac{1}{16 \alpha^2 \beta^2} &\left[(\beta^2 + \alpha^2)^2 e^{-2 \beta a} + (\beta^2 + \alpha^2)^2 e^{2 \beta a} - (\beta - i \alpha)^4 - (\beta + i \alpha)^4 \right] \\ &= |F|^2 \frac{1}{16 \alpha^2 \beta^2} \left[(\alpha^2 + \beta^2)^2 (e^{\beta a} - e^{-\beta a})^2 + 16 \alpha^2 \beta^2 \right] \end{aligned}$$

$$= |F|^2 \left[1 + \frac{(\alpha^2 + \beta^2)^2}{4 \alpha^2 \beta^2} \sinh^2 \beta a \right] \quad (1-95)$$

Reemplazando α y β por sus valores

$$T = \left[1 + \frac{U_0^2}{4 E (U_0 - E)} \sinh^2 \left[\frac{a}{\hbar} \sqrt{2 m (U_0 - E)} \right] \right] \quad (1-96)$$

Para encontrar el coeficiente de reflexión R , se debe eliminar A de las ecuaciones (1 - 92) y (1 - 93). Para ello se multiplica la (1 - 92) por $i \alpha$ y se suma a la (1 - 93). Eliminada A se sustituyen C y D por los valores dados en las (1 - 90) y (1 - 91) y se obtiene B en función de α , β y F .

$$\begin{aligned} B &= \frac{1}{2 i \alpha} [-(\beta - i \alpha) C + (\beta + i \alpha) D] \\ &= F \frac{e^{i \alpha a}}{4 i \alpha \beta} [(\alpha^2 + \beta^2) e^{\beta a} - (\alpha^2 + \beta^2) e^{-\beta a}] \\ &= F \frac{e^{i \alpha a}}{2 i \alpha \beta} (\alpha^2 + \beta^2) \sinh \beta a \end{aligned} \quad (1-97)$$

Combinando este resultado con las ecuaciones (1 - 80) y (1 - 81)

$$R = T \frac{|B|^2}{|F|^2} = T \frac{(\alpha^2 + \beta^2)^2}{4 \alpha^2 \beta^2} \sinh^2 \beta a \quad (1-98)$$

Reemplazando en la (1 - 98) los valores de T , B y F y explicitando los valores de α y β

$$R = \frac{\frac{U_0^2}{4 E (U_0 - E)} \sinh \left(\frac{a}{\hbar} \sqrt{2 m (U_0 - E)} \right)}{1 + \frac{U_0^2}{4 E (U_0 - E)} \sinh \left(\frac{a}{\hbar} \sqrt{2 m (U_0 - E)} \right)} \quad (1-99)$$

El coeficiente de transmisión T que se explicita en la ecuación (1 - 96) mide la probabilidad relativa de que una partícula que incida sobre la barrera de potencial atraviese esa zona. El coeficiente de reflexión dado en la ecuación (1 - 99) mide la probabilidad relativa de que una partícula que incida sobre la barrera de potencial rebote y se mueva hacia la dirección opuesta. Dado que la partícula o atraviesa la barrera o rebota, la suma de T y R debe ser igual a 1.

$$T + R = 1 \quad (1 - 100)$$

Observemos que en la (1 - 99) el denominador es mayor que el numerador, por lo que, si R es menor que 1, T es mayor que cero. Esto implica que — a pesar de que la energía de la partícula es menor que U_0 — hay una probabilidad no nula de que se encuentre entre 0 y a . A su vez, esto implicaría que la energía cinética de la partícula ¡es negativa! Este resultado está excluido de la Mecánica Clásica y, por lo tanto, carece de sentido físico. Esta es la razón por la cual no se puede observar experimentalmente a la partícula *dentro* de la zona en la que hay una barrera de potencial. Pero el resultado de que $T > 0$ nos dice que la partícula puede atravesar completamente la barrera y continuar moviéndose en la dirección $+x$.

Este fenómeno, se conoce como “efecto túnel” y así como su deducción mecánico-cuántica es aplicable a una sola partícula también lo es para un determinado número de partículas que inciden sobre una barrera de potencial. Para un conjunto de partículas cada una de ellas de masa m y energía mecánica total E que inciden sobre una barrera de potencial U_0 , el coeficiente de transmisión T de la ecuación (1 - 96) mide la fracción de las partículas incidentes que atraviesan la barrera.

El efecto túnel es un fenómeno que en la Mecánica Clásica no podría ocurrir pero que en términos cuánticos tiene una probabilidad no nula de ocurrencia.

Mientras que en la Mecánica Clásica Notemos no tiene sentido que E sea menor que U_0 , ya que la energía cinética sería negativa, en la Mecánica Cuántica se explica sobre la base del principio de incertidumbre ya que no se puede determinar si-

multáneamente y con exactitud la energía cinética y la potencián de una partícula en movimiento.

Si el espesor de la barrera es ancho, o si U_0 es mucho mayor que E o si la masa m de la partícula es relativamente grande, o cualquier combinación de esas características, los valores resultantes de α y β hacen que

$$\sinh\beta\alpha = \frac{1}{2}(e^{\beta\alpha} - e^{-\beta\alpha}) \approx \frac{e^{\beta\alpha}}{2}$$

En esos casos

$$T \approx \frac{16E(U_0 - E)}{U_0^2} e^{-2a(\sqrt{2m(U_0 - E)})/\hbar}$$

$$R \approx 1 - \frac{16E(U_0 - E)}{U_0^2} e^{-2a(\sqrt{2m(U_0 - E)})/\hbar}$$

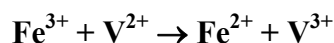
En el límite de $a \rightarrow \infty$, $U_0 \rightarrow \infty$ o $m \rightarrow \infty$, o cualquier combinación de estos límites el coeficiente de transmisión $T \rightarrow 0$ y el coeficiente de reflexión $R \rightarrow 1$. Esto explica por qué a nivel de cuerpos macroscópicos y barreras de potencial altas no puede observarse el efecto túnel.

El desarrollo mecánico-cuántico del efecto túnel le permitió a George Gamow, en 1928, encontrar una explicación teórica al fenómeno de la desintegración α de ciertos nucleidos. Los nucleones están confinados en el núcleo debido a que su energía no puede superar el potencial de interacción nuclear, por lo que los choques contra la barrera de barrera de potencial provocan su reflexión. Sin embargo una pequeñísima fracción de esos choques (alrededor de 1 de cada 10^{21}) es efectivo para que la partícula escape del núcleo. La desintegración α fue resuelta al mismo tiempo por Ronald Gurney y Edward Condon. A partir de entonces, se consideró que las partículas pueden introducirse en un túnel energético que incluso atravesase el mismo núcleo atómico, dotando de validez completa al modelo energético para cualquier aplicación del “efecto túnel”.

Max Born, se dio cuenta de que el “efecto túnel” no se restringe únicamente a la Física nuclear, sino que provee un resultado general apli-

cable a un conjunto muy heterogéneo de sistemas que se rigen por la Mecánica Cuántica.

Hoy en día, mediante el efecto túnel se explican ciertas reacciones de oxidación reducción, por ejemplo entre iones metálicos en solución. Una reacción redox entre estos iones es



que involucra la transferencia de un electrón del V^{2+} al Fe^{3+} . Se han hecho detallados estudios de esta reacción en solución que demuestran que en tal medio estos iones no se contactan directamente para la transferencia sino que ella ocurre cuando tienen ligandos coordinados como las moléculas de agua. Cada electrón atraviesa una molécula de ligando a pesar de que su energía es menor que el potencial que encuentra.

Otro caso que se ha explicado mediante el efecto túnel es la inversión “tipo paraguas” que experimentan las moléculas de amoníaco.

El efecto túnel tiene aplicación práctica en los llamados “microscopios de barrido por efecto túnel” que permiten registrar los contornos submicroscópicos de las superficies de distintos materiales e incluso modificarlos.

1 – 21. Microscopios de sonda de barrido por efecto túnel.

Un microscopio de sonda de barrido por efecto túnel, denominados generalmente “de efecto túnel” o en forma abreviada STM (por *Scanning Tunnelling Microscope*) es un dispositivo que permite detectar el contorno de la superficie de un material conductor a escala de los átomos fundamentado en el efecto túnel que hace una corriente de electrones al atravesar una barrera de potencial de un material no conductor de la electricidad.

El primero de estos microscopios fue inventado por Gerd Binning y Heinrich Rohrer⁹ quienes

fueron galardonados con el Premio Nobel de Física 1986 por ese desarrollo.

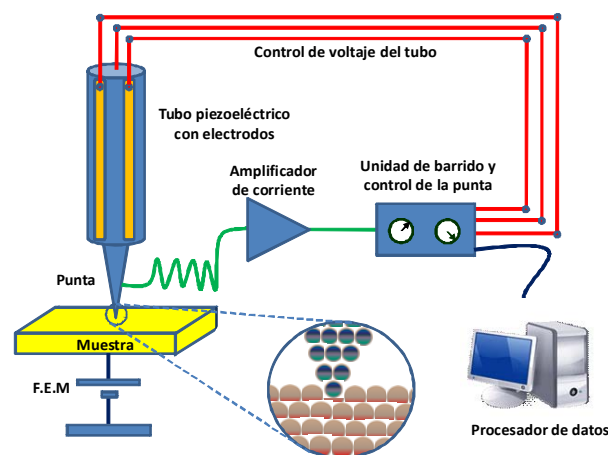


Figura 1 - 5. Esquema del funcionamiento de un microscopio de efecto túnel.

A diferencia de los microscopios ópticos y de electrones, los STM permiten detectar detalles no sólo del área superficial de la muestra sino también de zonas perpendiculares a la superficie. Mientras que en la dimensión superficial su resolución es de unos 10 - 20 Å, en la dirección perpendicular a la superficie, es del orden de 1 Å.

El material cuya superficie se desea analizar debe ser conductor de la corriente eléctrica y su superficie se barre con una punta cónica metálica, generalmente de wolframio o de una aleación de Pt-Ir. Esta punta se trata para que esté perfectamente desoxidada y que sea lo más afilada posible siendo su forma ideal una en que en el extremo hay un solo átomo.

En el dispositivo, la punta se mantiene a una distancia d constante de la superficie del material a escanear. La constancia de la distancia d se mantiene aplicando una *corriente por efecto túnel* cuya intensidad, de unos pocos nanoamperes, está relacionada con la distancia d mediante una expresión

$$I = \Delta V e^{-Cd} \quad (1 - 101)$$

donde ΔV es la diferencia de potencial y C una constante característica del metal de la punta. Da-

⁹ G. Binning, H Rohrer, C. Gerber y E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **1982**, 49, 87.

das las irregularidades que presenta la superficie de cualquier conductor, la diferencia de potencial se regula mediante un dispositivo electrónico de modo que d permanezca constante. La ecuación (1 – 101) pone de manifiesto que la intensidad de la corriente por efecto túnel disminuye exponencialmente con la distancia de separación entre la punta y la muestra. Este descenso rápido de la intensidad con la distancia hace que la corriente por efecto túnel sea significativa solamente para separaciones muy pequeñas entre la muestra y la punta y es la responsable de la elevada resolución en la dirección z .

En algunos microscopios de sonda de barrido por efecto túnel, todavía en uso, el movimiento tridimensional de la punta es controlado por tres transductores piezoeléctricos dispuestos en una matriz ortogonal tal y como se muestra en la Figura 1 – 6a. La longitud de cada uno de los transductores piezoeléctricos puede variarse por aplicación de una diferencia de potencial que genera una corriente continua a lo largo de toda su longitud, siendo así posible que la punta se desplace tridimensionalmente. Por cada voltio que varía la diferencia de potencial, el grado de contracción o expansión puede llegar a ser tan pequeño como 1 nm , dependiendo de la composición del material cerámico piezoeléctrico y de las dimensiones del transductor, y por ello proporciona una manera notablemente sensible de controlar la posición de la punta unida a su extremo.

La unidad de barrido y el control de la punta son operados a mediante una computadora que procesa las diferencias de potencial que se establecen entre la punta y la superficie que va barriendo y traduce esas variaciones a un mapa de contornos tal como se esquematiza en la Figura 1 – 6b. En instrumentos más sofisticados, las imágenes aparecen en 3D y coloreadas.

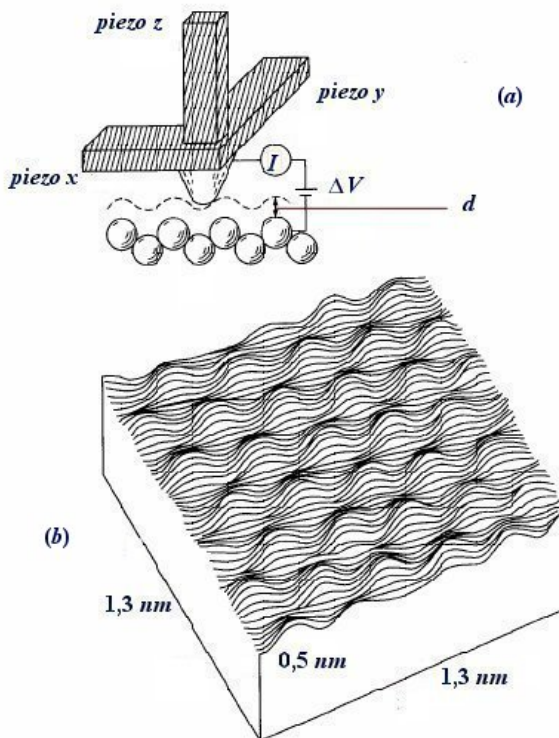


Figura 1 – 6. (a) Vista esquemática de la punta de un STM barriendo una muestra de grafito pirolítico en la dirección x . La línea discontinua representa la trayectoria de la punta sobre los átomos individuales de carbono que aparecen representados como círculos regulares. (b) Mapa de contorno de la superficie de la muestra.

Los microscopios de barrido modernos no utilizan el diseño de trípode mostrado en la Figura 1 – 6 (a), sino que están formados por un dispositivo piezoeléctrico que tiene forma de tubo hueco como el que se muestra en la Figura 1 – 7.

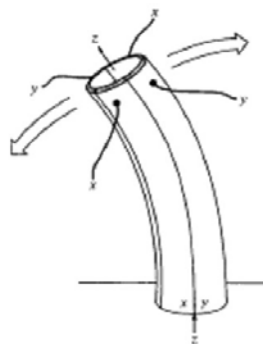


Figura 1 – 7. Elementos de barrido piezoeléctrico de diseño de tubo segmentado.

La superficie exterior del tubo tiene entre 6 y 12 mm de diámetro y entre 12 y 24 mm de longitud y está recubierta con una capa delgada de metal. Esta capa conductora se divide a su vez en cuatro segmentos iguales separados por unas bandas verticales que no están recubiertas de metal. La aplicación de potenciales a las tiras opuestas de metal produce una flexión del tubo en las direcciones x e y tal y como se indica. Igualmente, la aplicación de un potencial a lo largo del eje interior del cilindro produce con toda probabilidad un alargamiento o acercamiento del tubo en la dirección z . Por tanto, aplicando los potenciales adecuados se puede lograr desplazar en las tres dimensiones una punta situada en el centro de uno de los extremos del cilindro.

1 – 22. El microscopio de fuerzas atómicas.

El microscopio de fuerzas atómicas, fue inventado en 1986¹⁰ y aventaja a los STM en que permite la resolución de átomos individuales tanto de superficies conductoras como aislantes. En estos microscopios, un dispositivo capaz de detectar fuerzas, formado por un conjunto de fleje y punta que se comporta como un cantilever¹¹ es barrido en un rastreo programado sobre la superficie de la muestra. El campo de fuerzas actúa entre la superficie de la muestra y el fleje (*cantilever*) provocando ligeras desviaciones del fleje que se detectan mediante un sistema óptico. Al igual que en los STM, el movimiento de la punta, o a veces de la muestra, se logra mediante un tubo piezoeléctrico.

¹⁰ G. Binnig C F. Quate y C. Gerber *Phys Rev. Lett.* **1986.** 56. 930. Para un artículo de revisión sobre AFM, véase D. R. Louder y B. A. Parkinson. *Anal. Chem.* 1995, 67, 297^a. Para las descripciones de diversos instrumentos comerciales de AFM, véase A. Newman. *Anal Chem.*, 1996. 68. 267A.

¹¹ Se denomina cantilever a aquella parte de un miembro estructural que se extiende más allá de su soporte y que en virtud de su rigidez es capaz de soportar cargas y resistir la presión lateral.

trico. Durante un barrido, se mantiene constante el campo de fuerzas sobre la punta. Esto hace que la punta se mueva hacia arriba o hacia abajo según el contorno de la superficie que barre. Un detector electrónico proporciona la información topográfica en forma de imagen tridimensional.

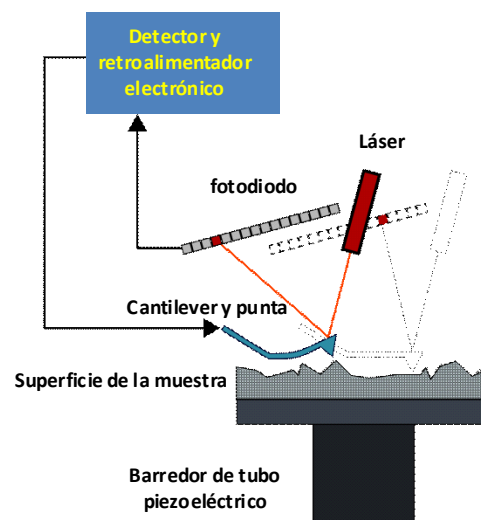


Figura 1 – 8. Vista lateral de un detector óptico de la flexión del fleje. Típicamente, el sistema es tan sensible como 0,01 nm con los barridos de la punta a la superficie de la muestra.

La Figura 1 - 8 muestra el diseño corriente de un AFM. El sistema de movimiento es un dispositivo tubular piezoeléctrico que desplaza la muestra en las direcciones x , y y z bajo la punta. Un haz procedente de una fuente de radiación láser es reflejado por el fleje a un fotodiodo segmentado que detecta el movimiento de la sonda. La señal del detector del láser es entonces realimentada en el transductor piezoeléctrico que está en contacto con la muestra, lo que provoca el movimiento de la muestra hacia arriba y hacia abajo para mantener constante el campo de fuerzas entre la punta y la muestra. La lectura de salida del fotodiodo controla entonces, el campo de fuerzas aplicado en la punta de tal manera que este permanezca constante. En otras palabras, el sistema de control óptico es análogo al sistema de control de la corriente por efecto túnel en el STM.

La eficacia del microscopio de fuerzas atómicas depende críticamente de las características de la punta y del fleje. En los primeros microscopios de AFM los flejes eran obtenidos por cortes mecánicos de láminas muy finas de metal y las puntas se fabricaban a partir de partículas de diamante pulverizadas. Las puntas se pegaban laboriosamente a los flejes. Hoy en día este método rudimentario se ha reemplazado por los métodos de producción en masa de semiconductores en los que los conjuntos punta/fleje se obtienen por ataques a obleas de silicio, óxido de silicio o nitrato de silicio. Los flejes y las puntas son muy delicados y pequeños generalmente de unas pocas decenas de micrómetros de longitud, menores de diez micrómetros de anchura y aproximadamente de un micrómetro de espesor. Las puntas son forma de pirámide o de cono tienen unos pocos micrómetros de altura.

y la función de onda toma la forma

$$\Psi(x, y, z) = \left(\frac{8}{abc} \right)^{1/2} \sin\left(n_x \pi \frac{x}{a}\right) \sin\left(n_y \pi \frac{y}{b}\right) \sin\left(n_z \pi \frac{z}{c}\right)$$

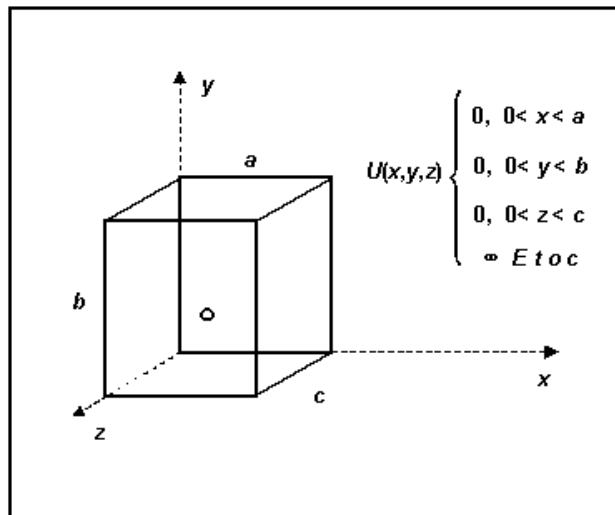


Figura 1 - 9. Partícula en una caja tridimensional

1 - 21. Degeneración de los niveles de energía

Si en vez de considerar el movimiento unidimensional de la partícula suponemos que la misma está en una caja poliédrica de lados a , b y c y que se puede mover en cualquier dirección del espacio, conviene ubicar el origen de un sistema de coordenadas cartesianas ortogonales en un vértice e imponerle las siguientes restricciones a su energía potencial:

$$U(x, y, z) = 0 \quad \text{en la región} \begin{cases} 0 < x < a \\ 0 < y < b \\ 0 < z < c \end{cases}$$

$U = \infty$ en todo otro caso

La solución de la ecuación de Schrödinger para este caso es

$$E(n_x, n_y, n_z) = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right)$$

Si la caja es un cubo $a = b = c$, la energía toma la forma

$$E(n) = \frac{h^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

y la función de onda dependerá de los valores de n . Haciendo $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = k^2$ la energía toma la forma

$$E(n) = \frac{h^2}{8ma^2} k^2$$

Notemos que la energía sólo depende de k^2 . Esto significa que todos los estados correspondientes a los distintos valores de n que dan el mismo valor para k tienen la misma energía. Sin embargo, cuando se alteran los valores de los números cuánticos n sin cambiar el valor de k , la función de onda también cambia

$$\Psi_{2,1,1} \neq \Psi_{1,1,2} \neq \Psi_{1,2,1}$$

De este modo, un cierto nivel de energía puede estar asociado con varias funciones de onda o estados dinámicos. Cuando sucede esto se dice que existe *degeneración* o que los autovalores están *degenerados*.

n_x	n_y	n_z	E ($8ma^2/h^2$)	Degeneración (g)
1	1	1	3	1
1	1	2	6	3
1	2	1	6	3
2	1	1	6	3
2	2	1	9	3
2	1	2	9	3
1	2	2	9	3
3	1	1	11	3
1	3	1	11	3
1	1	3	11	3
2	2	2	12	1
1	2	3	1	6
3	2	1	1	6
2	3	1	1	6
1	3	2	1	6
2	1	3	1	6
3	1	2	1	6

Figura 1 - 10 Tabla de niveles de energía y degeneración para una partícula en una caja cúbica.

El *orden de degeneración* de un nivel de energía, designado usualmente por g, es igual al número de funciones de onda diferentes (linealmente independientes o — lo que es lo mismo — que no sean combinación lineal unas de otras) que corresponden a un mismo autovalor.

En la tabla de la Figura 1 - 10 se ilustran los primeros seis niveles de energía correspondientes a una partícula en movimiento en una caja cúbica.

En general, se asocia la mayor simetría de un sistema con una mayor degeneración

Hemos dicho en la Sección 1 - 9 que cuando dos operadores son conmutables, cualquier función propia para uno de ellos también es función propia para el otro. Por lo tanto si

$$i\hat{H}\Psi_i = E\Psi_i ; i = 1, 2, \dots, n$$

habrá un conjunto de funciones

$$\Phi = \sum c_i \Psi_i \Rightarrow \hat{H} \Phi = E \Phi \quad \forall c_i \in \Re$$

Problema

10. Considere una partícula en una caja cúbica. ¿Cuál es la degeneración del nivel que tiene una energía que es 3 veces la del más bajo nivel?

Solución:

La energía de una partícula en una caja tridimensional está dada por

$$E(n) = \frac{h^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

Para la energía del nivel fundamental, E_{111} , podemos escribir

$$E_{111} = \frac{3h^2}{8ma^2}$$

Como se requiere que la energía sea el triple

$$3E_{111} = \frac{9h^2}{8ma^2}$$

Por lo tanto se deberá cumplir que

$$(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = 9$$

Esto lo satisfacen los siguientes números cuánticos (1,2,2) ; (2,1,2) y (2,2,1). Por lo tanto el nivel de degeneración es 3

1 - 22. Funciones de onda del oscilador armónico

En la sección 1 - 13 tratamos el problema del oscilador armónico y mediante la ecuación (1 - 35) encontramos los valores E de energía que son soluciones de la ecuación de Schrödinger. A partir de esta ecuación se puede demostrar¹² que la función de onda Ψ toma la forma

$$\Psi_v(x) = N_v e^{-y^2/2} H_v(y) \quad (1 - 102)$$

En esta ecuación H_v es un polinomio de Hermite cuya expresión general es

$$H_v(y) = (-1)^n e^{y^2} \frac{d^n}{dy^n} e^{-y^2} \quad (1 - 103)$$

N_v es el factor de normalización que hace

$$\int \Psi(x)^* \Psi(x) dx = 1$$

$$N_v = \left(\frac{1}{2^n n!} \right)^{1/2} \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/4} \quad (1 - 104)$$

$$\alpha \equiv 2\pi\nu \frac{m}{\hbar}$$

$$y = \alpha^{1/2} x$$

Las soluciones de un polinomio hermítico H_v para distintos valores de n son

$$H_0 = 1$$

$$H_1 = 2y$$

$$H_2 = 4y^2 - 2$$

$$H_3 = 8y^3 - 12y$$

Todos los polinomios de Hermite de orden $n > 2$ se pueden expresar en términos de los dos polinomios anteriores $H_{n-2}(y)$ y $H_{n-1}(y)$, mediante la siguiente relación de recurrencia.

$$H_n(y) = 2y H_{n-1}(y) - 2(n-1) H_{n-2}(y) \quad (1 - 105)$$

Problema:

11. Utilizando las ecuaciones (1 - 102), (1 - 103) y (1 - 104) encontrar las funciones de onda de un oscilador armónico unidimensional para el estado fundamental y los primeros dos estados excitados.

Solución

Siendo $H_0 = 1$

$$\Psi_0(x) = \left(\frac{1}{2^0 0!} \right)^{1/2} \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/4} e^{-y^2/2}$$

$$= \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/4} e^{-y^2/2}$$

como $y = \alpha^{1/2} x$

$$\Psi_0(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/4} e^{-\alpha x^2/2}$$

Para el primer estado excitado

$$\Psi_1(x) = \left(\frac{1}{2^1 1!} \right)^{1/2} \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/4} e^{-y^2/2} 2y$$

¹² Para un desarrollo más detallado ver Levine I. N. *Quantum Chemistry* 5th edition. Chapter 4.

$$\begin{aligned}
&= \left(\frac{\alpha}{4\pi} \right)^{1/4} e^{-y^2/2} 2y \\
&= \left(\frac{\alpha}{4\pi} \right)^{1/4} e^{-\alpha x^2/2} 2\alpha^{1/2} x \\
&= \left(\frac{\alpha}{4\pi} \right)^{1/4} e^{-\alpha x^2/2} (16\alpha^2)^{1/4} x
\end{aligned}$$

$$\Psi_1 = \left(\frac{4\alpha^3}{\pi} \right)^{1/4} x e^{-\alpha x^2/2}$$

Para el segundo estado excitado

$$\begin{aligned}
\Psi_2(x) &= \left(\frac{1}{2^2 2!} \right)^{1/2} \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/4} e^{-y^2/2} (4y^2 - 2) \\
&= \left[4y \left(\frac{1}{8} \right)^{1/2} - 2 \left(\frac{1}{8} \right)^{1/2} \right] \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/4} e^{-y^2/2} \\
&= \left[2y \left(\frac{1}{2} \right)^{1/2} - \left(\frac{1}{2} \right)^{1/2} \right] \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/4} e^{-y^2/2} \\
&= (2y - 1) (\alpha)^{1/4} e^{-y^2/2}
\end{aligned}$$

Como $y = \alpha^{1/2} x$

$$\Psi_2(x) = (\alpha)^{1/4} \alpha (2\alpha x^2 - 1) e^{-\alpha x^2/2}$$

12. Calcule la solución del polinomio de Hermite para $n = 4$ utilizando la (1 – 103) y verifique el valor obtenido mediante la fórmula de recurrencia (1 – 105)

Solución:

Los polinomios de Hermite responden a la expresión general

$$H_n(y) = (-1)^n e^{y^2} \frac{d^n}{dy^n} e^{-y^2}$$

para $n = 4$ es

$$H_4(y) = (-1)^4 e^{y^2} \frac{d^4}{dy^4} e^{-y^2}$$

Las derivadas de $\exp(-y^2)$ son

$$\frac{d}{dy} e^{-y^2} = -2y e^{-y^2}$$

$$\frac{d^2}{dy^2} e^{-y^2} = (4y^2 - 2) e^{-y^2}$$

$$\frac{d^3}{dy^3} e^{-y^2} = (-8y^3 + 12y) e^{-y^2}$$

$$\frac{d^4}{dy^4} e^{-y^2} = (16y^4 - 48y^2 + 12) e^{-y^2}$$

$$H_4(y) = 16y^4 - 48y^2 + 12$$

La fórmula recursiva de los polinomios está dada por la ecuación (1 – 105)

$$H_n(y) = 2y H_{n-1}(y) - 2(n-1) H_{n-2}(y)$$

Siendo

$$H_2 = 4y^2 - 2$$

$$H_3 = 8y^3 - 12y$$

$$H_4(y) = 2y H_3(y) - 2(4-1) H_2(y)$$

$$= 2y(8y^3 - 12y) - 6(4y^2 - 2)$$

$$= 16y^4 - 48y^2 + 12$$

En el gráfico de la Figura 1 - 7 se representan las funciones de onda correspondientes a los cuatro primeros niveles de energía del oscilador armónico. La zona encerrada por la curva parabólica representa los valores permitidos de potencial. Según la teoría clásica la partícula está constreñida a moverse dentro de los límites fijados por la parábola, para cada valor de energía. Sin embargo, para la Mecánica Cuántica existe una probabilidad de que esté en otras regiones, lo que se observa con las curvas de Ψ_n que atraviesan la superficie parabólica.

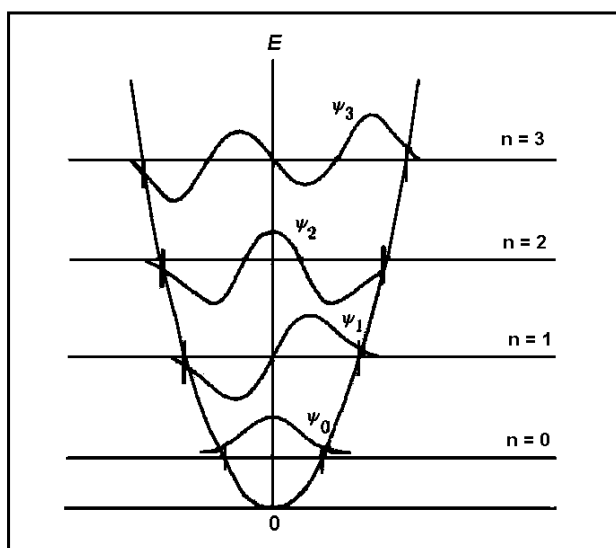


Figura 1 - 11. Representación gráfica de las funciones de onda correspondientes a los cuatro primeros niveles de energía del oscilador armónico

Problema:

13. Calcular la energía del punto cero de un oscilador armónico consistente en una partícula de masa $2,33 \times 10^{-26} \text{ kg}$ y constante de fuerza 155 N m^{-1} .

Solución:

La energía del oscilador armónico está dada por

$$E_v = h\nu_0 \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

ν_0 es $(1/2\pi) (k_h/m)^{1/2}$ y se llama *frecuencia natural* del oscilador armónico. En el estado fundamental $v = 0$ y

$$\begin{aligned} E_0 &= \frac{1}{4\pi} h \left(\frac{k_h}{m} \right)^{1/2} \\ &= \frac{1}{4\pi} 6,626 \times 10^{-34} \left(\frac{155}{2,33 \times 10^{-26}} \right)^{1/2} \\ &= 4,30 \times 10^{-21} \text{ J} \end{aligned}$$

1 - 23. Momento angular

Hasta ahora hemos visto que la energía de una partícula confinada está cuantizada. Debemos explorar la posibilidad de que otras cantidades físicas también estén cuantizadas, es decir, restringidas a sólo ciertos valores para el sistema en que se encuentran. En la mayoría de los ejemplos que se estudian en Mecánica Cuántica el momentum y la energía son constantes de movimiento. Es razonable investigar si otras constantes de movimiento están cuantizadas o no. Como preparatorio consideraremos qué criterios se pueden usar para decidir a qué propiedades de un sistema se les puede asignar valores definidos en forma simultánea.

En la sección 1 - 15 postulamos que si la función de estado Ψ es una función propia del operador $\hat{A}$ con valor propio s , entonces una medida de la propiedad física A dará como resultado s . Si Ψ es simultáneamente una función propia de dos operadores $\hat{A}$ y $\hat{B}$, esto es si $\hat{A} \Psi = s\Psi$ y $\hat{B} \Psi = w\Psi$, entonces le podemos asignar simultáneamente valores definidos a las cantidades físicas A

y $\hat{B}$. Surge la siguiente pregunta: ¿Cuándo le será posible a Ψ ser simultáneamente una función propia de dos operadores diferentes? Para responderla se deben probar los siguientes dos teoremas. Primero, una condición necesaria para la existencia de un conjunto completo de autofunciones simultáneas es que los operadores conmuten entre sí. Recíprocamente, si $\hat{A}$ y $\hat{B}$ son dos operadores correspondientes a cantidades físicas que conmutan, existe un conjunto completo de funciones que son funciones propias tanto de $\hat{A}$ como de $\hat{B}$. Esto es, si $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ entonces Ψ puede ser tanto función propia de $\hat{A}$ como de $\hat{B}$.

$$[\hat{x}, \hat{p}_x^2] = [\hat{x}, \hat{p}_x] \hat{p}_x + \hat{p}_x [\hat{x}, \hat{p}_x] \\ = -\frac{\hbar}{i} \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right) + \left(-\frac{\hbar}{i} \right) \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right) = 2\hbar^2 \frac{\partial}{\partial x}$$

Dado que $[\hat{x}, \hat{p}_x] \neq 0$, la función de estado no puede ser simultáneamente una función propia de $\hat{x}$ y de $\hat{p}_x$. Consecuentemente no podemos asignar simultáneamente valores definidos a x y a p . En otras palabras

Es imposible determinar con exactitud y en forma simultánea la posición y la cantidad de movimiento de una partícula en movimiento.

Problema:

14. Sabiendo que el operador $\hat{x}$ es $x \cdot$ y que $[\partial/\partial x, x] = 1$ use las propiedades de los conmutadores para encontrar (a) $[\hat{x}, \hat{p}_x]$ (b) $[\hat{x}, \hat{p}_x^2]$ para un sistema de una partícula en tres dimensiones

Solución:

$$(a) \text{ como } \hat{p}_x = \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$$

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = \left[\hat{x}, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right]$$

de acuerdo con la propiedad

$$[k\hat{A}, \hat{B}] = [\hat{A}, k\hat{B}] = k[\hat{A}, \hat{B}]$$

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = \frac{\hbar}{i} \left[\hat{x}, \frac{\partial}{\partial x} \right] = -\frac{\hbar}{i} \left[\frac{\partial}{\partial x}, \hat{x} \right] = -\frac{\hbar}{i}$$

(b) Usando la propiedad

$$[\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} + \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}]$$

Se puede demostrar que $\hat{x}$ y $\hat{H}$ no conmutan. Por lo tanto no se le pueden asignar valores definidos simultáneos a la posición y a la energía de una partícula en movimiento. Un estado estacionario, caracterizado por una energía definida, muestra un rango de valores de x , la probabilidad de observar varios valores de x está dada por el postulado de Born.

Si una función de estado no es función propia de un operador $\hat{A}$, al medir la propiedad A en distintos sistemas encontraremos resultados diferentes. Muchas veces queremos tener alguna medida de la dispersión en el conjunto de valores observados. Si $\langle A \rangle$ es el promedio de esos valores, la desviación de cada medida respecto del promedio es $A_i - \langle A \rangle$. Si promediásemos todas las desviaciones, el resultado sería 0 ya que se cancelarían las desviaciones negativas con las positivas. En consecuencia, para hacer positivas todas las desviaciones las elevamos al cuadrado. El promedio de los cuadrados de las desviaciones se llama la *varianza de A*. En Estadística la varianza se simboliza mediante σ_A^2 . En cambio, en Mecánica Cuántica se la simboliza con $(\Delta A)^2$.

$$(\Delta A)^2 \equiv \sigma_A^2 = \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle = \int \Psi^* (A - \langle A \rangle)^2 \Psi d\tau \quad [\hat{x}, \hat{p}_x] = \frac{\hbar}{i}$$

donde se ha usado la expresión (1 - 49) para el valor medio. Esta definición es equivalente a

$$(\Delta A)^2 = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 \quad (1 - 106)$$

La raíz cuadrada positiva de la varianza se llama *desviación estándar* [σ_A o ΔA]. La desviación estándar es el medidor de dispersión más ampliamente utilizado y se lo toma como una medida de la “incertidumbre” en la propiedad A .

Para el producto de las desviaciones estándar de dos propiedades de un sistema mecánico cuántico cuya función de estado es Ψ , se puede demostrar que

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2} \left| \int \Psi^* [\hat{A}, \hat{B}] \Psi d\tau \right| \quad (1 - 107)$$

Si $\hat{A}$ y $\hat{B}$ conmutan la integral vale cero, entonces tanto ΔA como ΔB pueden ser cero.

y

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{1}{2} \left| \int \Psi^* \left(-\frac{\hbar}{i} \right) \Psi d\tau \right|$$

como $|zw| = |z| |w|$ y $-1/i = i$

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{1}{2} \hbar \left| \int \Psi^* i \Psi d\tau \right|$$

Para las funciones de onda normalizadas la integral $\int \Psi^* \Psi d\tau = 1$

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{1}{2} \hbar$$

Esta es la expresión cuantitativa del *principio de incertidumbre de Heisenberg*

Problema:

15. Para una partícula que se mueve en una dirección x habrá una indeterminación Δx en el valor de x y una indeterminación Δp_x en el valor de p_x . Sea Ψ la función de onda asociada al movimiento de la partícula, exprese $\Delta x \Delta p_x$ en función de la constante de Planck

Solución

Aplicando la (1 - 79) a las indeterminaciones de x y de p_x

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{1}{2} \left| \int \Psi^* [\hat{x}, \hat{p}_x] \Psi d\tau \right|$$

De acuerdo con lo que encontramos en el problema 14

Consideremos una partícula en movimiento de masa m . Si emplazamos un sistema de coordenadas cartesianas adecuado podemos llamar $\mathbf{r}$ al vector que va desde el origen de coordenadas hasta la posición instantánea del centro de masa de la partícula. Indicando con $\hat{i}$, $\hat{j}$ y $\hat{k}$ a los respectivos versores según los ejes x , y , z el radio vector queda determinado por

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

donde x , y y z son las coordenadas del centro de masa de la partícula en un instante dado. Esas coordenadas son funciones del tiempo. Definiendo el vector velocidad $\mathbf{v}$ como la derivada temporal del vector posición tendremos

$$\mathbf{v} = \frac{d\mathbf{r}}{dt} = \hat{i} \frac{dx}{dt} + \hat{j} \frac{dy}{dt} + \hat{k} \frac{dz}{dt}$$

Las componentes del vector velocidad según los tres ejes son

$$v_x = dx/dt \quad v_y = dy/dt \quad v_z = dz/dt$$

El momento angular de una partícula se define por el producto vectorial

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

$\vec{p}$ es la cantidad de movimiento mv . El valor del momento angular surge de resolver el determinante

$$L = \begin{vmatrix} \hat{i} & \hat{j} & \hat{k} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix}$$

de aquí se obtiene

$$L_x = yp_z - zp_y$$

$$L_y = zp_x - xp_z$$

$$L_z = xp_y - yp_x$$

Se puede demostrar que el momento angular está cuantizado, es decir, sólo puede tener valores discretos.

Reemplazando p_x , p_y y p_z por los respectivos operadores, obtenemos las expresiones de los operadores de momento angular en las tres dimensiones

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

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

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

Calculando los conmutadores de los tres pares de operadores del momento angular se obtiene

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z$$

$$[\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar \hat{L}_x$$

$$[\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar \hat{L}_y$$

Utilizando los operadores del momento angular según las tres direcciones se puede construir un operador para el cuadrado del módulo del momento angular

$$\hat{L}^2 = |\hat{L}|^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$$

A partir de esta definición se demuestra que

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_x] = [\hat{L}^2, \hat{L}_y] = [\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0$$

En el Apéndice A se transforman las componentes del vector momento angular a coordenadas polares

Problema:

16. Evaluar el conmutador de $\hat{L}^2$ con la componente del momento angular según el eje z .

Solución:

Siendo $\hat{L}^2 = |\hat{L}|^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$ es

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_z] = [\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2, \hat{L}_z]$$

$$= [\hat{L}_x^2, \hat{L}_z] + [\hat{L}_y^2, \hat{L}_z] + [\hat{L}_z^2, \hat{L}_z]$$

como

$$[\hat{L}_z^2, \hat{L}_z] = 0$$

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_z] = [\hat{L}_x^2, \hat{L}_z] + [\hat{L}_y^2, \hat{L}_z]$$

$$= [\hat{L}_x, \hat{L}_z] \hat{L}_x + \hat{L}_x [\hat{L}_x, \hat{L}_z] + [\hat{L}_y, \hat{L}_z] \hat{L}_y + \hat{L}_y [\hat{L}_y, \hat{L}_z]$$

$$= -i\hbar \hat{L}_y \hat{L}_x - i\hbar \hat{L}_y \hat{L}_x + i\hbar \hat{L}_x \hat{L}_y + i\hbar \hat{L}_x \hat{L}_y$$

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0$$

Recordemos que cuando dos operadores $\hat{a}$ y $\hat{b}$ conmutan

$$[\hat{a}, \hat{b}] = 0$$

Existe un conjunto completo de autofunciones comunes a ambos

$$\exists \{\Phi_i\} / \hat{a}\Phi_i = \varepsilon_i \Phi_i \quad ; \quad \hat{b}\Phi_j = \chi_j \Phi_j$$

Esta propiedad permite establecer simultáneamente valores definidos de las propiedades a y b .

Puesto que $\hat{L}^2$ conmuta con cada uno de sus componentes, podemos especificar valores definidos para L^2 y para *una* cualquiera de sus componentes. El hecho de que ninguna pareja de componentes de $\mathbf{L}$ conmutan entre sí, impide que se pueda especificar más de una componente en forma simultánea

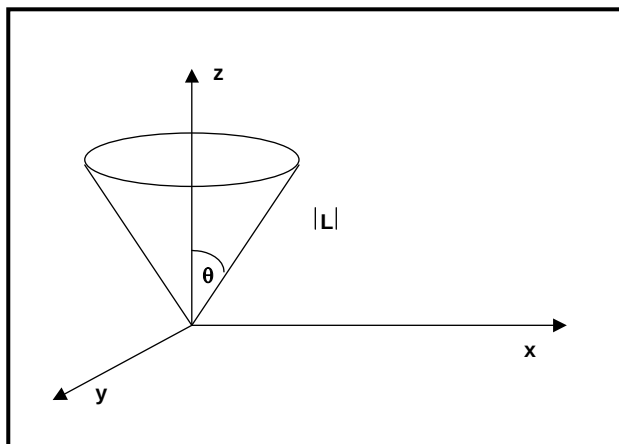


Figura 1 - 12. Representación gráfica del momento angular

Mientras que en Mecánica Clásica, cuando el momento angular se conserva cada una de las tres componentes tiene un valor definido, en Mecánica Cuántica no existe un momento angular que se pueda conocer completamente ya que para conocerlo con exactitud se deberían determinar *simultáneamente* los valores de sus tres componentes. Si conocemos L_z lo más que podemos saber de L_x y L_y es que están dentro de las indeterminaciones ΔL_x y ΔL_y que satisfacen la relación de indeterminación $\Delta L_x \Delta L_y \geq \frac{1}{2} \hbar L_z$. Esta relación es similar a las relaciones de indeterminación para la posición y la cantidad de movimiento. Como sólo podemos conocer $|L|$ y L_z no queda otra opción que imaginar al vector como realizando un movimiento de precesión alrededor del eje z formando un cierto ángulo. La representación gráfica de $\hat{L}$ en un sistema de coordenadas cartesianas ortogonales nos muestra que el vector momento angular está en algún lugar del cono de ángulo θ (Figura 1 - 12)

Hay evidencia experimental que el momento angular, además de su limitación en módulo, está restringido en cuanto a su dirección. Esta situación se denomina *cuantización espacial*. Esto significa que el ángulo que forma $\mathbf{L}$ con el eje z (Figura 1 - 12) no es arbitrario sino que los valores de la componente L_z están cuantizados y dados por una expresión del tipo

$$L_z = m_\ell \hbar$$

Para cada valor del momento angular hay $2\ell + 1$ valores de m_ℓ o sea $2\ell + 1$ orientaciones diferentes de $\mathbf{L}$. La cantidad $g = 2\ell + 1$ se denomina *degeneración espacial* del estado del momento angular. Se puede probar que esa degeneración del momento angular es consecuencia de la simetría esférica del movimiento bajo la acción de una fuerza central.

1 – 21. Momento angular y números cuánticos

En la Mecánica Cuántica se encuentran varios ejemplos en los que hay un momento angular:

Una molécula en rotación tiene momento angular

Un electrón orbital puede tener momento angular

Los electrones y ciertos núcleos tienen momento angular intrínseco (espín).

Hemos visto que cuando dos operadores conmutan hay un conjunto de funciones propias comunes. Los pares

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_s] = 0 \quad s \equiv x, y, z$$

sí conmutan. De aquí que, para una partícula simple, se puedan encontrar los valores propios y las funciones propias de $\hat{L}^2$ y de $\hat{L}_s$. Que ambos operadores conmuten, implica que cualquier función propia de uno es también función propia del otro. Sea $Y(\theta, \phi)$ una función propia del operador $\hat{L}_z$. Entonces

$$\hat{L}_z Y(\theta, \phi) = b Y(\theta, \phi)$$

Como los operadores $\hat{L}^2$ y $\hat{L}_z$ conmutan

$$\hat{L}^2 Y(\theta, \phi) = c Y(\theta, \phi)$$

donde la función $Y(\theta, \phi)$ está expresada en coordenadas polares¹³. En estas expresiones deben hallarse los valores propios b y c . Resolviendo¹⁴ se encuentra

$$b = m\hbar \quad m = \dots -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3, \dots \quad (1 - 108)$$

$$c = \ell(\ell + 1)\hbar^2 \quad \ell = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (1 - 109)$$

m recibe el nombre de *número cuántico magnético* y ℓ es el *número cuántico del momento angular*.

Para hallar la relación entre m y ℓ se transforma la función $Y(\theta, \phi)$ en el producto de dos funciones, una que es sólo función de θ y la otra que es sólo función de ϕ

$$Y(\theta, \phi) = S(\theta) \cdot T(\phi) \quad (1 - 110)$$

Resolviendo se encuentra que

$$T_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-im\phi} \quad (1 - 111)$$

encontrándose que el valor absoluto de m no puede superar el de ℓ

$$|m| \leq \ell$$

de donde

$$m = -\ell, -\ell + 1, -\ell + 2, \dots, 0, 1, \dots, \ell \quad (1 - 112)$$

Esto es, los valores del número cuántico magnético no sólo están cuantificados sino que están restringidos por los del número cuántico angular ℓ pudiendo variar entre $-\ell$ y ℓ incluyendo el cero. Resolviendo la (1 - 82) se encuentra

¹³ Se puede demostrar que mientras que en coordenadas cartesianas el momento angular es función de tres variables (x, y, z) en coordenadas polares es función de dos (θ y ϕ)

¹⁴ Para una deducción completa, ver Levine, Sección 5.3

$$S_{\ell,m}(\theta) = \left[\frac{(2\ell+1)(\ell-|m|)!}{2(\ell+|m|)!} \right]^{1/2} P_{\ell}^{|m|}(\cos \theta)$$

en la que la función P para un cierto valor del número ℓ y una cierta coordenada w es

$$P_{\ell}^{|m|}(w) = \frac{1}{2^{\ell} \ell!} (1-w^2)^{|m|/2} \frac{d^{\ell+|m|}}{dw^{\ell+|m|}} (w^2-1)^{\ell} \quad \ell = 0, 1, 2, \dots$$

Las funciones $P_{\ell}^{|m|}(w)$ se conocen como *funciones asociadas de Legendre*. Algunos de sus valores son

$$P_0^0(w) = 1$$

$$P_1^0(w) = w$$

$$P_1^1(w) = (1-w^2)^{1/2}$$

$$P_2^0(w) = \frac{1}{2}(3w^2-1)$$

y reemplazando las expresiones de $T_m(\varphi)$ y de $S_{\ell,m}(\theta)$ en la función $Y(\theta, \varphi)$ (1 - 85)

$$Y_{m,\ell}(\theta, \varphi) = \left[\frac{(2\ell+1)(\ell-|m|)!}{4\pi(\ell+|m|)!} \right]^{1/2} P_{\ell}^{|m|}(\cos \theta) e^{-im\varphi} \quad (1 - 113)$$

En definitiva: Los autovalores y las autofunciones de los operadores $\hat{L}^2$ y $\hat{L}_z$ se pueden determinar y se encuentra que para una partícula simple cuya función de onda asociada es ψ

$$\hat{L}^2 \psi = \ell(\ell+1)\hbar^2 \psi \quad \ell = 0, 1, 2, \dots$$

$$\hat{L}_z \psi = m\hbar \psi \quad m = -\ell, -\ell+1, -\ell+2, \dots, 0, 1, \dots, \ell$$

Por lo tanto, los valores permitidos del cuadrado de la magnitud del momento angular están dados por $\ell(\ell+1)\hbar^2$ y la magnitud del momento angular estará dada por $[\ell(\ell+1)]^{1/2}\hbar$. La magnitud de la componente z del momento angular es $|m|\hbar$. El valor máximo de $\hat{L}_z$ será $\ell\hbar$ si lo elevamos al cuadrado obtenemos $\hat{L}_z^2 = \ell^2\hbar^2$. Este valor es indudablemente menor que $\hat{L}^2 = \ell(\ell+1)\hbar^2$. Esta diferencia es la que establece la indeterminación en los valores de las otras componentes del momento angular.

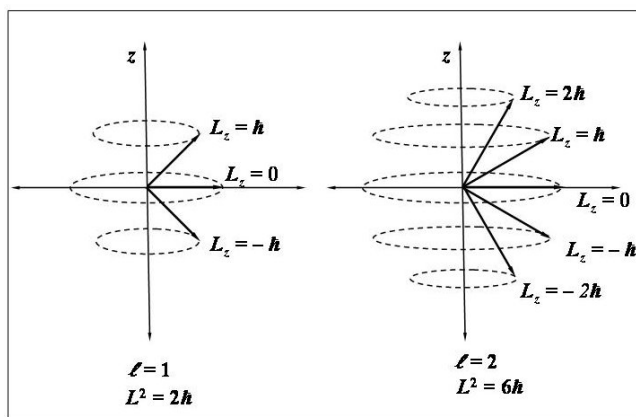


Figura 1 - 13. Orientaciones posibles del momento angular para $\ell=1$ y para $\ell=2$

En la Figura 1 - 13 se representan las orientaciones posibles del vector momento angular para $\ell = 1$ y para $\ell = 2$. En ausencia de campos eléctricos o magnéticos hay una degeneración de $2\ell + 1$, ya que para toda magnitud del vector momento angular, hay $2\ell + 1$ valores de m .

1 - 22. El Campo de fuerzas central

Se dice que un campo de fuerzas es central cuando las fuerzas que actúan sobre las distintas partículas que en él se encuentran dependen de la distancia de cada una de ellas a un punto.

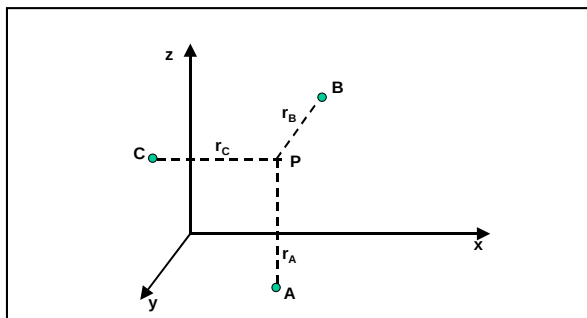


Figura 1 - 14. Representación de tres partículas en un campo de fuerzas central generado en el punto P .

Sean A , B , y C tres partículas en un campo de fuerzas central generado en un punto P (Figura 1 - 14) La energía potencial de cada una de ellas en ese campo será $U_i = U(r_i)$

La fuerza que actúa sobre cada una de estas partículas será

$$\vec{F}_i = -\left[\frac{\partial U}{\partial x} + \frac{\partial U}{\partial y} + \frac{\partial U}{\partial z}\right] = -\nabla U$$

1 - 23. El problema de dos cuerpos

En Mecánica Clásica, la energía de un sistema de dos masas puntuales m_1 y m_2 tiene la forma

$$E = \frac{1}{2m_1}(p_{x_1}^2 + p_{y_1}^2 + p_{z_1}^2) + \frac{1}{2m_2}(p_{x_2}^2 + p_{y_2}^2 + p_{z_2}^2) + U(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)$$

En la cual x_1, y_1, z_1 y x_2, y_2, z_2 son, respectivamente, las coordenadas de las masas m_1 y m_2 . Reemplazando los momentos lineales por los operadores mecánico-cuánticos correspondientes, obtenemos el operador hamiltoniano

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_1}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2}\right) - \frac{\hbar^2}{2m_2}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2}\right) + U(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)$$

En general, la energía potencial no se puede separar en términos que incluyan sólo ciertos conjuntos de las seis coordenadas cartesianas ya que también depende de las coordenadas internas del sistema. Así por ejemplo, si se tiene una molécula diatómica en un campo de fuerzas central habrá una energía potencial de la molécula en su conjunto respecto del campo y una energía potencial de un átomo respecto del otro en la molécula.

Para simplificar el problema de dos cuerpos en un campo de fuerzas central, se establecen las coordenadas del *centro de masa* de ambos. Las coordenadas del centro de masa X, Y, Z se determinan mediante la condición de que *la suma de los momentos de masa respecto del centro de masa del conjunto se anule para cada eje*. Esto es

$$m_1(x_1 - X) + m_2(x_2 - X) = 0$$

$$m_1(y_1 - Y) + m_2(y_2 - Y) = 0$$

$$m_1(z_1 - Z) + m_2(z_2 - Z) = 0$$

De estas ecuaciones se obtiene

$$X = \frac{m_1x_1 + m_2x_2}{m_1 + m_2}$$

$$Y = \frac{m_1y_1 + m_2y_2}{m_1 + m_2}$$

$$Z = \frac{m_1z_1 + m_2z_2}{m_1 + m_2}$$

Las diferencias

$$x_2 - x_1 = x \quad y_2 - y_1 = y \quad z_2 - z_1 = z$$

se llaman *coordenadas internas* o *relativas*.

Expresado en términos de las coordenadas del centro de masa del sistema y de las coordenadas relativas, el hamiltoniano para el sistema de dos cuerpos será

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2(m_1 + m_2)} \left(\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + U(x, y, z) \quad (1 - 114)$$

donde μ es la masa reducida del sistema dada por

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Haciendo $m_1 + m_2 = M$

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}_M^2}{2M} + \left[\frac{\hat{P}_\mu^2}{2\mu} + U(x, y, z) \right] \quad (1 - 115)$$

El primer término del segundo miembro se refiere al operador de la energía cinética debido al movimiento de ambas partículas en conjunto, mientras que el primer término del corchete se refiere al movimiento relativo de una partícula respecto a la otra. Si el sistema fuera un átomo de hidrógeno, el primer término se refiere al desplazamiento del átomo en su conjunto y el segundo al movimiento relativo del electrón respecto del protón.

1 - 24. La ecuación de onda para el movimiento interno

La transformación (1 - 114) ha separado el hamiltoniano en dos grupos de términos, el primero que depende de X, Y, Z y el segundo que de-

pende de x, y, z . Mediante la separación de variables se puede escribir

$$\Psi_{\text{TOTAL}} = \Psi_{\text{TRASLACIONAL}}(X, Y, Z) \cdot \Psi(x, y, z) \quad (1 - 116)$$

$$E_{\text{TOTAL}} = E_{\text{TRASLACIONAL}} + E \quad (1 - 117)$$

Y se obtienen dos ecuaciones independientes:

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2} \right) \Psi_{\text{TRASLACIONAL}}(X, Y, Z) = E_{\text{TRASLACIONAL}} \Psi_{\text{TRASLACIONAL}}(X, Y, Z)$$

y

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) + U(x, y, z) \Psi = E \Psi \quad (1 - 118)$$

La función de onda $\Psi_{\text{TRASLACIONAL}}$ es la función de onda de una partícula libre de masa $m_1 + m_2$ cuyo centro de masa se mueve respecto de un cierto punto que se toma como origen de coordenadas de un sistema de referencia. En correspondencia, $E_{\text{TRASLACIONAL}}$ es la energía traslacional del sistema total. Este movimiento no tiene un interés particular y podemos ignorarlo. En cambio, interesa $\Psi = \Psi(x, y, z)$ ya que proporciona una descripción de los movimientos internos del sistema y E es la energía que corresponde a estos movimientos internos. Si por ejemplo, el sistema es un átomo de hidrógeno, no interesa en particular su movimiento de traslación sino los movimientos relativos del electrón y el protón.

Para cualquier sistema, siempre se pueden separar las coordenadas del centro de masa, descontar la energía asociada con éste y considerar sólo las coordenadas internas.

Es conveniente ahora transformar la ecuación (1 - 118) en coordenadas esféricas. Por analogía con el átomo de hidrógeno, tomaremos como centro las coordenadas de m_1 de modo que m_2 estará

en una cierta posición r, θ, ϕ (ver Figura 1 - 15)
Las ecuaciones de transformación son

$$x = r \sin \theta \cos \phi \quad r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \quad (1 - 119)$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi \quad \text{o bien}$$

$$\cos \theta = \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \quad (1 - 120)$$

$$z = r \cos \theta \quad \text{tg} \phi = \frac{y}{x} \quad (1 - 121)$$

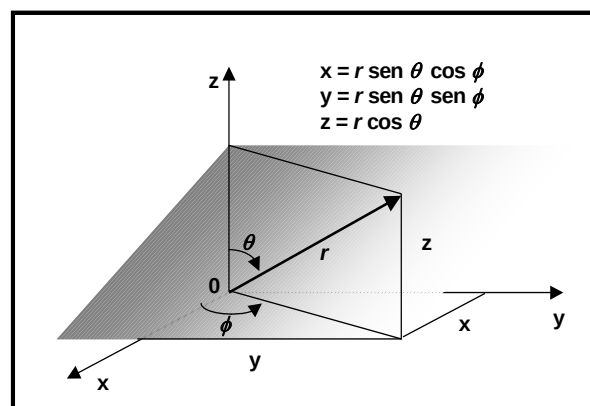


Figura 1 - 15 Coordenadas polares

Sobre esta base, la (1 - 118) en coordenadas polares toma la forma

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \phi^2} \right] + U(r, \theta, \phi) = E \Psi \quad (1 - 122)$$

De acuerdo con la forma que toma la energía potencial, esta ecuación es aplicable a un cierto número de sistemas.

La expresión en coordenadas esféricas de un elemento de volumen $d\tau$ es

$$d\tau = r^2 \sin \theta d\theta d\phi dr \quad (1 - 123)$$

Si se va a cubrir todo el espacio de coordenadas, los límites de integración serán

$$0 \leq \theta \leq \pi \quad 0 \leq \phi \leq 2\pi \quad 0 \leq r \leq \infty$$

1 - 25. El rotor rígido

Analicemos el caso de una molécula diatómica. Esta puede considerarse como dos partículas de masas m_1 y m_2 que se mantienen a distancias fijas r_1 y r_2 del centro de masa del sistema en la que la distancia que las separa es $r = r_1 + r_2$. Ya hemos visto en la sección anterior que se puede separar el hamiltoniano en dos grupos de térmi-

nos. El movimiento de traslación se refiere a las dos partículas en conjunto y como el rotor es rígido, la distancia entre ellas es invariable con lo que las partículas solo pueden rotar una respecto de la otra. Si prescindimos del movimiento traslacional del conjunto sólo nos queda analizar el movimiento interno. En este aspecto, el rotor rígido solo posee energía cinética ya que su energía potencial es nula (en caso contrario las partículas se moverían una respecto de la otra variando la distancia que las separa, con lo cual no sería rígido).

El momento angular de un cuerpo que tiene un momento de inercia I y una velocidad angular ω es

$$L = I \omega \quad (1 - 124)$$

y su energía cinética de rotación es

$$T = \frac{1}{2} I \omega^2 \quad (1 - 125)$$

Como en la rotación libre la energía potencial es cero, la energía total es igual a la energía ciné-

tica. Combinando las dos ecuaciones anteriores se tiene

$$E = T = \frac{L^2}{2I} \quad (1 - 126)$$

Esto es en términos de la Mecánica Clásica. Para obtener los valores de momento angular para el sistema, en Mecánica Cuántica, primero se transforma L^2 en su operador y luego se escribe la ecuación (1 - 122) para una función de onda $Y(\theta, \phi)$ ya que r es constante e igual a r_0 .

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r_0^2} \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial Y(\theta, \phi)}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2 Y(\theta, \phi)}{\partial\phi^2} \right] = EY(\theta, \phi) \quad (1 - 127)$$

Si se elige un sistema de coordenadas tal que su origen coincida con el centro de masa del sistema formado por las dos partículas, el momento de inercia I será $m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2$ que se puede expresar como $I = \mu r_0^2$, y la (1 - 127) se transforma en

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial Y}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2} \right] = EY \quad (1 - 128)$$

Como al expresar la (1 - 126) en términos de Mecánica Cuántica se obtiene

$$\hat{H} = \hat{T} = \frac{\hat{L}^2}{2I}$$

se encuentra que el operador para el cuadrado del momento angular total es

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right] \quad (1 - 129)$$

y que

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu r_0^2} \hat{L}^2 \quad (1 - 130)$$

Obsérvese en la ecuación (1 - 128) que la energía E debe ser un múltiplo de $\hbar^2 / 2I$, por lo que se escribe

$$E_j = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I} \quad (1 - 131)$$

J es un parámetro adimensional, llamado *número cuántico rotacional* que puede tomar los valores

$$J = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (1 - 132)$$

Es conveniente observar que cuando $J = 0$, la energía es cero. No hay energía del punto cero para la rotación.

Hasta aquí se ha considerado el rotor rígido de dos cuerpos, para el cual el momento de inercia es $I = \mu r_0^2$. Para un sistema de n cuerpos el momento de inercia toma la forma

$$\sum_{i=2}^n n_i r_i^2 \quad (1 - 133)$$

Para moléculas diatómicas heteronucleares se pueden estudiar los espectros de microondas (que expresan las rotaciones moleculares) como si fueran rotores rígidos.

1 - 26. Interpretación vectorial de las funciones de onda

La ecuación de Schrödinger es una ecuación diferencial, lineal, homogénea de segundo orden cuyas soluciones tienen, entre otras propiedades, una muy importante: la de superposición. Si Ψ_1 y Ψ_2 son dos soluciones de la ecuación, y a_1 y a_2 son constantes arbitrarias (generalmente complejas), entonces $a_1\Psi_1 + a_2\Psi_2$ es también solución de la ecuación de Schrödinger. De manera más general $\sum a_i\Psi_i$ también será solución de la ecuación. Esto se conoce como "principio de superpo-

sición” y significa que los estados energéticos posibles de una partícula pueden adicionarse convenientemente para producir nuevos estados. De esta manera, las funciones de estado de una partícula se comportan de manera análoga los vectores, ya que los vectores pueden adicionarse para generar nuevos vectores. Pero, los vectores que se pueden usar para representar las funciones de onda deben definirse en un espacio complejo de infinitas dimensiones. Si bien es imposible visualizar vectores más allá de un espacio real tridimensional, muchas de las características geométricas de los vectores tridimensionales reales pueden trasladarse a espacios complejos de cualquier dimensión.

El físico inglés Paul Adrien Marie Dirac introdujo una notación y una terminología para representar a los vectores que describen los diversos estados cuánticos de una partícula. Sean A , B , C , ... los diversos estados cuánticos estacionarios en los que se puede encontrar una partícula y Ψ_A , Ψ_B , Ψ_C , ..., las funciones de onda que los describen, los vectores que los representan se indican con $|A\rangle$, $|B\rangle$, $|C\rangle$, ..., que son llamados “vectores ket” o, simplemente kets. Dado que estos vectores se definen en un espacio vectorial complejo, se hace matemáticamente necesario introducir un segundo conjunto de vectores $\langle A|$, $\langle B|$, $\langle C|$, ..., que se llaman “vectores bra” o, simplemente, bras. Los vectores bra y ket forman un conjunto dual. El ket $|A\rangle$ y el bra $\langle A|$ son igualmente capaces de representar el estado A . El vector bra $\langle A|$, es el *complejo conjugado transpuesto* (o *adjunto*) del vector ket $|A\rangle$, y viceversa. Esto se suele representar

$$\langle A|^\dagger = |A\rangle \quad \text{y} \quad |A\rangle^\dagger = \langle A|$$

El producto escalar de un bra $\langle A|$ y un ket $|B\rangle$, se representa mediante $\langle A|B\rangle$. En general, de manera similar al producto escalar de dos complejos conjugados que no sean puramente imaginarios (o puramente reales)

$$\langle A|B\rangle \neq \langle B|A\rangle$$

Ejemplo:

Supongamos que el estado estacionario de una partícula se describe mediante la función de onda

$$\Psi_A(\varphi) = (2\pi)^{-1/2} e^{-i\varphi}$$

donde $0 \leq \varphi \leq 2\pi$ define la configuración espacial. El vector ket $|A\rangle$ representa a Ψ_A tal como lo acabamos de escribir, mientras que el vector bra $\langle A|$ representa el complejo conjugado $\Psi_A^*(\varphi) = (2\pi)^{-1/2} e^{i\varphi}$. El cuadrado del módulo del vector $|A\rangle$ o del vector $\langle A|$ estará dado por el producto escalar

$$\langle A|A\rangle = \int_0^{2\pi} \Psi_A^* \Psi_A d\varphi = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{i\varphi} e^{-i\varphi} d\varphi = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi = 1$$

Cualquier vector $|A\rangle$ cuando se superpone a sí mismo produce un vector que define el mismo estado cuántico A . Esto contrasta con la Mecánica Clásica, en donde la superposición puede producir un estado diferente. Por ejemplo, la superposición de un modo vibracional sobre sí mismo produce un nuevo estado vibracional de amplitud mayor. Esta propiedad de los vectores bra y ket implica que lo que especifica su estado es su dirección y no su magnitud.

Los vectores bra y ket cuyo valores son cero en cualquier punto del espacio considerado, implican que la función de onda es nula en ese espacio y, por lo tanto, no representan ningún estado. Esto es equivalente en Mecánica Clásica a establecer que la partícula está en reposo.

Es muy frecuente encontrar expresiones en que el complejo conjugado de una función Ψ_i , multiplica al resultado de aplicar un operador a otra función Ψ_j . Las expresiones integrales aplicables a estados estacionarios en las que figuran tales productos se representan mediante

$$\int \Psi_i^* \hat{A} \Psi_j d\tau = \langle \Psi_i | \hat{A} | \Psi_j \rangle$$

donde $\hat{A}$ es un operador mecánico cuántico cualquiera.

$$I = \mu r_0^2 \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Se puede considerar, en primera aproximación, que una molécula diatómica se comporta como un rotor rígido en el que m_1 y m_2 son las masas de los núcleos y r_0 la distancia de equilibrio entre los mismos.

Ejemplo

Hemos visto que el valor medio $\bar{A}$ de un observable se obtiene mediante la ecuación (1 – 48). Empleando la notación de Dirac se puede escribir

$$\bar{A} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \hat{A} \Psi d\tau}{\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \Psi d\tau} = \frac{\langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$

Para $J=1$

a)

$$\begin{aligned} \mu_H &= \frac{m_H m_H}{m_H + m_H} = \frac{m_H}{2} = \frac{1,6712 \times 10^{-27}}{2} \\ &= 8,356 \times 10^{-26} \text{ kg} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} I &= 8,356 \times 10^{-26} \times (0,746 \times 10^{-10})^2 \\ &= 4,650 \times 10^{-46} \text{ kg m}^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_1 &= \frac{1 \times (1+1) \times 1,1121 \times 10^{-68}}{2 \times 4,650 \times 10^{-46}^2} \\ &= 2,39 \times 10^{-23} \text{ J} \end{aligned}$$

Problema:

Rotor rígido

16. Calcular el momento de inercia y la energía para el primer estado rotatorio sobre el nivel fundamental $J=1$ para:

- a) H_2 en la cual $r_0 = 0,746 \times 10^{-10} \text{ m}$
- b) O_2 en la cual $r_0 = 1,208 \times 10^{-10} \text{ m}$

Las masas de los átomos se dan en tablas.

Solución:

Los niveles de energía están dados por la ecuación

$$E_J = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I}$$

donde I es el momento de inercia y es igual a

$$\begin{aligned} \mu_O &= \frac{m_O m_O}{m_O + m_O} = \frac{m_O}{2} = \frac{2,674 \times 10^{-26}}{2} \\ &= 1,337 \times 10^{-26} \text{ kg} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} I &= 1,337 \times 10^{-26} \times (1,208 \times 10^{-10})^2 \\ &= 1,951 \times 10^{-45} \text{ kg m}^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_1 &= \frac{1 \times (1+1) \times 1,1121 \times 10^{-68}}{2 \times 1,951 \times 10^{-45}^2} \\ &= 0,570 \times 10^{-22} \text{ J} \end{aligned}$$

Los problemas complejos tienen soluciones erróneas sencillas y fáciles de comprender

1 – 29. Problemas propuestos

1.1. Demuestre que la energía cinética total de dos partículas de masas m_1 y m_2 puede ser escrita de la forma

$$T = \frac{1}{2} M V_{CM}^2 + \frac{1}{2} \mu v_R^2$$

Expresión en la cual $M = m_1 + m_2$ es la masa total del sistema, $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ es la masa reducida del sistema, V_{CM} es la velocidad del centro de masa y $v_R = v_1 - v_2$ es la velocidad de m_1 relativa a m_2 .

1.2. Demostrar que la energía cinética rotacional de un rotor rígido libre de masas m_1 y m_2 separadas por una distancia $R = r_1 - r_2$ es

$$E = \frac{1}{2} I \omega^2$$

donde $I = \mu R^2$ es el momento de inercia y ω es la velocidad angular del sistema. (Ayuda: para obtener la energía cinética rotacional separe la energía cinética del movimiento del centro de masa de la energía cinética total)

1.3. Demostrar que e^{ax} es una función propia del operador d/dx y encontrar el correspondiente valor propio. Demostrar que e^{ax^2} no es función propia del operador d/dx

1.4. Expresar los operadores del momento angular según las tres coordenadas cartesianas en función de las coordenadas polares.

1.5. Sabiendo que al realizar la transformación de coordenadas cartesianas a polares

$x = r \cos \theta \cos \phi$; $y = r \cos \theta \sin \phi$; $z = r \sin \theta$; $r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$ y $\tan \phi = y/x$ expresar $\partial/\partial x$; $\partial/\partial y$ y $\partial/\partial z$ en función de r , θ y ϕ

1.6. La masa de una partícula α es del orden de $7,0 \times 10^{-27} \text{ kg}$. Calcular la incertidumbre en su posición cuando se desplaza a $1,0 \times 10^5 \text{ m s}^{-1}$.

1.7. En un oscilador armónico simple se conectan dos puntos de masas m_1 y m_2 mediante un resorte que obedece la ley de Hooke, según la cual la fuerza recuperadora F viene dada por

$$F = -k(R - R_e)$$

Expresión en la que k es la constante de fuerza. R es la separación instantánea de las masas y R_e es la separación de equilibrio.

(a) muestre que la energía vibracional total puede escribirse

$$E_{vib} = \frac{1}{2} \mu \left(\frac{dR}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2} k (R - R_e)^2$$

siendo μ la masa reducida.

(b) Resuelva la ecuación de movimiento de Lagrange para este sistema y demuestre que la frecuencia natural de vibración es

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

1.8. Un electrón de una molécula de alqueno tiene su movimiento restringido entre dos átomos de carbono cuyos núcleos están separados $1,31 \times 10^{-10} \text{ m}$. Sabiendo que la masa del electrón es $9,1 \times 10^{-31} \text{ kg}$ y suponiendo que su desplazamiento es lineal, calcular su energía basal.

1.9. Calcular la energía rotacional de una molécula de H_2 en su estado fundamental sabiendo que su momento de inercia es $4,603 \times 10^{-48} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$

APÉNDICE A

Las componentes del vector momento angular en coordenadas polares

Las relaciones entre las coordenadas cartesianas y polares están dadas por

$$x = r \cos \theta \cos \phi \quad r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

$$y = r \cos \theta \sin \phi \quad \text{o bien} \quad \cos \theta = \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \quad (\text{A} - 1)$$

$$z = r \sin \theta \quad \tan \phi = \frac{y}{x}$$

Para pasar de coordenadas cartesianas a polares debemos expresar las derivadas $\partial/\partial x$, $\partial/\partial y$, $\partial/\partial z$ en esas coordenadas. Para ello puede efectuarse la “regla de la cadena”.

Supongamos que tenemos una función de r , θ y ϕ : $f(r, \theta, \phi)$. Efectuamos un cambio de las variables independientes de f definidos por la relación:

$$r = r(x, y, z), \quad \theta = \theta(x, y, z), \quad \phi = \phi(x, y, z)$$

La función f pasa a depender de x , y , y z

Por ejemplo, supongamos que $f(r, \theta, \phi) = 3r \cos \theta + 2 \tan^2 \phi$. Utilizando las ecuaciones (A - 1) obtenemos una función $g(r, \theta, \phi) = 3z + 2y^2/x^2$.

La regla de la cadena nos dice cómo están relacionadas las derivadas parciales de $g(r, \theta, \phi)$ con las de $f(r, \theta, \phi)$. Tendremos

$$\left(\frac{\partial g}{\partial x} \right)_{y,z} = \left(\frac{\partial f}{\partial r} \right)_{\theta,\phi} \left(\frac{\partial r}{\partial x} \right)_{y,z} + \left(\frac{\partial f}{\partial \theta} \right)_{r,\phi} \left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right)_{y,z} + \left(\frac{\partial f}{\partial \phi} \right)_{r,\theta} \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_{y,z} \quad (\text{A} - 2)$$

$$\left(\frac{\partial g}{\partial y} \right)_{x,z} = \left(\frac{\partial f}{\partial r} \right)_{\theta,\phi} \left(\frac{\partial r}{\partial y} \right)_{x,z} + \left(\frac{\partial f}{\partial \theta} \right)_{r,\phi} \left(\frac{\partial \theta}{\partial y} \right)_{x,z} + \left(\frac{\partial f}{\partial \phi} \right)_{r,\theta} \left(\frac{\partial \phi}{\partial y} \right)_{x,z} \quad (\text{A} - 3)$$

$$\left(\frac{\partial g}{\partial z}\right)_{x,y} = \left(\frac{\partial f}{\partial r}\right)_{\theta,\phi} \left(\frac{\partial r}{\partial z}\right)_{x,y} + \left(\frac{\partial f}{\partial \theta}\right)_{r,\phi} \left(\frac{\partial \theta}{\partial z}\right)_{x,y} + \left(\frac{\partial f}{\partial \phi}\right)_{r,\theta} \left(\frac{\partial \phi}{\partial z}\right)_{x,y} \quad (\text{A} - 4)$$

Para convertir estas expresiones en ecuaciones de operadores eliminamos las funciones f y g , con lo que obtenemos

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} = \left(\frac{\partial \mathbf{r}}{\partial \mathbf{x}}\right)_{y,z} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + \left(\frac{\partial \theta}{\partial \mathbf{x}}\right)_{y,z} \frac{\partial}{\partial \theta} + \left(\frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{x}}\right)_{y,z} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (\text{A} - 5)$$

$$\frac{\partial}{\partial y} = \left(\frac{\partial r}{\partial y}\right)_{x,z} \frac{\partial}{\partial r} + \left(\frac{\partial \theta}{\partial y}\right)_{x,z} \frac{\partial}{\partial \theta} + \left(\frac{\partial \phi}{\partial y}\right)_{x,z} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (\text{A} - 6)$$

$$\frac{\partial}{\partial z} = \left(\frac{\partial r}{\partial z}\right)_{x,y} \frac{\partial}{\partial r} + \left(\frac{\partial \theta}{\partial z}\right)_{x,y} \frac{\partial}{\partial \theta} + \left(\frac{\partial \phi}{\partial z}\right)_{x,y} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (\text{A} - 7)$$

Se requiere ahora evaluar las derivadas parciales tales como $(\partial r / \partial x)_{y,z}$. Para ello tomamos la ecuación $\mathbf{r} = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ de (A - 1) y la derivamos respecto de x manteniendo constantes y y z . De esta manera obtenemos

$$2r \left(\frac{\partial r}{\partial x}\right)_{y,z} = 2x = 2r \sin \theta \cos \phi$$

$$\left(\frac{\partial r}{\partial x}\right)_{y,z} = \sin \theta \cos \phi \quad (\text{A} - 8)$$

Derivando $\mathbf{r} = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ respecto a y manteniendo x y z constantes, obtenemos

$$\left(\frac{\partial r}{\partial y}\right)_{x,z} = \sin \theta \sin \phi \quad (\text{A} - 9)$$

Derivando $\mathbf{r} = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ respecto a z manteniendo x e y constantes, obtenemos

$$\left(\frac{\partial r}{\partial z}\right)_{x,y} = \cos \theta \quad (\text{A} - 10)$$

A partir de la ecuación

$$\cos \theta = \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \quad (\text{A} - 1)$$

Obtenemos

$$-\text{sen}\left(\frac{\partial \theta}{\partial x}\right)_{y,z} = -\frac{xz}{r^3}$$

$$\left(\frac{\partial \theta}{\partial x}\right)_{y,z} = \frac{\cos \theta \cos \phi}{r} \quad (\text{A} - 11)$$

De manera similar

$$\left(\frac{\partial \theta}{\partial y}\right)_{x,z} = \frac{\cos \theta \text{sen} \phi}{r} \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial \theta}{\partial z}\right)_{x,y} = -\frac{\text{sen} \theta}{r} \quad (\text{A} - 12)$$

A partir de

$$\text{tg} \phi = \frac{y}{x} \quad (\text{A} - 1)$$

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right)_{y,z} = -\frac{\text{sen} \phi}{r \text{sen} \theta}, \quad \left(\frac{\partial \phi}{\partial y}\right)_{x,z} = \frac{\cos \phi}{r \text{sen} \theta}, \quad \left(\frac{\partial \phi}{\partial z}\right)_{x,y} = 0 \quad (\text{A} - 13)$$

Sustituyendo las ecuaciones (A - 8), (A - 11) y (A - 13) en la ecuación (A - 5) queda

$$\frac{\partial}{\partial x} = \text{sen} \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \cos \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\text{sen} \phi}{r \text{sen} \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (\text{A} - 14)$$

De manera análoga

$$\frac{\partial}{\partial y} = \text{sen} \theta \text{sen} \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \text{sen} \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \phi}{r \text{sen} \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (\text{A} - 15)$$

$$\frac{\partial}{\partial z} = \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\text{sen} \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \quad (\text{A} - 16)$$

Sobre estas bases, podemos expresar las componentes de los momentos angulares en las tres direcciones cartesianas en función de sus coordenadas polares.

Siendo

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

es

$$\begin{aligned} \hat{L}_x = -i\hbar \left[r \sin \theta \cos \phi \left(\cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - \right. \\ \left. - r \cos \theta \left(\sin \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \sin \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \right] \end{aligned}$$

$$\hat{L}_x = -i\hbar \left(\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \quad (\text{A} - 17)$$

Mediante sustituciones similares obtenemos

$$\hat{L}_y = -i\hbar \left(\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \phi \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \quad (\text{A} - 18)$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (\text{A} - 19)$$

Elevando al cuadrado cada uno de los operadores $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$ y $\hat{L}_z$ y sumándolos se construye el operador $\hat{L}^2$. El resultado es

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \quad (\text{A} - 20)$$

Nótese que mientras los operadores del momento angular dependen de las tres coordenadas cartesianas, sólo son funciones de las dos coordenadas polares esféricas θ y ϕ .