Repaso: Teoría Atómica y Molecular

- Teoría Ondulatoria
- Dualidad Onda – Partícula
- Experimentos de Interferencia
  (Reflección y Refracción)Young y Fresnel
- Radiación de cuerpos negros ($E = h\nu$)
- Efecto fotoeléctrico (Hertz 1882)
- Efecto Compton ($h/\lambda = mv=p$)

Principio de Incertidumbre de Werner Heisenberg

1927

Dualidad onda-partícula

- Necesidad de la Mecánica Cuántica:
  - se basa en la asociación de la radiación (onda) con la materia.
- La onda:
  - contiene información sobre la posición y otras propiedades de la partícula.
  - Su amplitud es proporcional a la probabilidad de encontrar la partícula.
- Dualidad impone cierta limitación sobre la información que se puede obtener en sistemas microscópicos

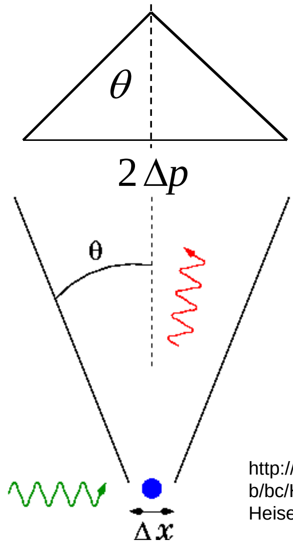
Incertidumbres en las medidas

- Naturaleza de exclusividad mutua de ciertos tipos de información

$$\Delta x\, \Delta p \approx h$$

- Ejemplo: Microscopio de rayos de gamma.

Microscopio de rayos gamma



$$\Delta p = p\sin\theta = \left(\frac{h}{\lambda}\right)\left(\frac{\lambda}{b}\right) = \frac{h}{b}$$

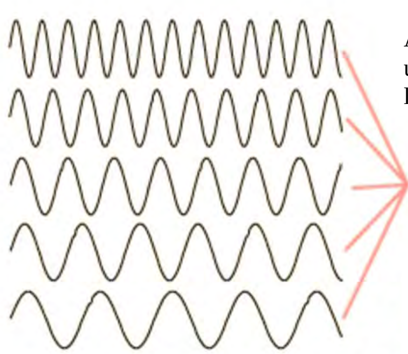
$$\Delta x = b$$

http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/b/bc/Heisenberg_gamma_ray_microscope.svg/200px-Heisenberg_gamma_ray_microscope.svg.png

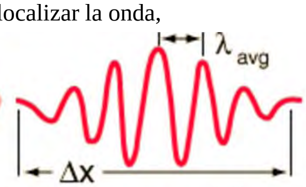
---

Determinación precisa del momentum

Una onda sinosoidal de largo de onda λ implica que el momenturm, $\underline{\boldsymbol{p}}$, se conoce precisamente: $p = \frac{h}{\lambda}$ Pero la función de onda y la probabilidad de encontrar la partícula $\psi^* \psi$ está distribuida por todo el espacio.



Al sumar varias ondas de diferentes λ se produce un patrón de interferencia que comienza a localizar la onda,



pero este proceso distribuye los valores de $\boldsymbol{p}$ y la medida es menos precisa. Este es un porceso inherente e ineludible en la incertidumbre del momentum, Δ $\boldsymbol{p}$, cuando la incertidumbre de la posición, Δ $\boldsymbol{x}$, disminuye.

$$\Delta x\ \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$

Resumen

- Es imposible conocer simultáneamente y con igual exactitud la posición (***x***) y el momentum (***p***) de una partícula. Esto **NO** se debe a las imperfecciones físicas de los instrumentos de medición, si no a un límite fundamental de la naturaleza ya que al medir se perturba el sistema.

$$\delta p\, \delta x \geq \frac{\hbar}{2} \qquad \Delta p\, \Delta x \geq \frac{\hbar}{2} \qquad \Delta E\, \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \Leftrightarrow \text{constante de Dirak}$$

Mecánica Cuántica

- Posición de partícula definida por la amplitud de la onda.
- Función de onda sustituye el concepto de trayectoria.
- La energía está cuantizada
- Heisenberg, Born, Jordan, Schroedinger
  - Padres de la Mecánica Cuántica.

Comparación de mecánica clásica y cuántica

Mecánica Clásica

- Determinista
  - Predice el futuro, presente y pasado.
- Tiene conflicto con el principio de incertidumbre.

$$x = x_0 + vt$$

$$F = m\frac{dv}{dt} = m\frac{d^2v}{dt^2} = ma$$

Mecánica Cuántica

- Interpretación probabilística.
- Se descarta el concepto de trayectoria.
- Incertidumbre – libre albedrío.
- Función de onda ($\Psi(x,t)$)
  - Describe el estado de un sistema.
  - Es una entidad abstracta.
  - Contiene toda la información de propiedades dinámicas del sistema.

Relación matemática

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

- Análogo de la *Segunda Ley de Newton.*
- Propósito encontrar Ψ.

Definiciones matemáticas

$\Psi^*\Psi \equiv$ densidad de probabilidad o probabilidad por unidad de volumen de encontrar la partícula en $q_1, q_2, q_3 .... q_N$ en tiempo t.

Ejemplo: $\Psi = U + iV \quad y \quad \Psi^* = U - iV$

$$\Psi^*\Psi = (U + iV)(U - iV) = U^2 + V^2 = |\Psi|^2$$

1) Cantidad positiva y real que representa probabilidad.
2) Ψ por sí sola no tiene sentido físico.

Probabilidad –Naturaleza estadística

- Ejemplo:
  - Número grandes de sistemas en una dimensión.

$$probabilidad = \frac{dn_x}{N} = \Psi^*\Psi dx = |\Psi|^2 dx$$

para $x = 1.000$ hasta $1.000 + 0.001$

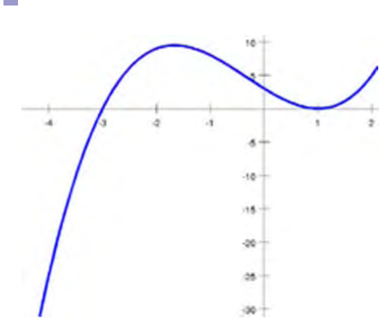
(intervalo infinitesimal)

Para intervalo entre a y b

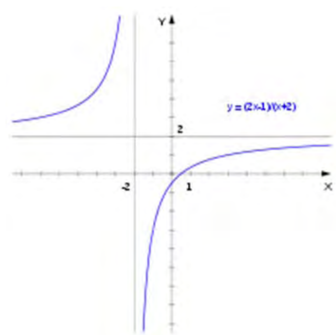
$$\int_a^b |\Psi|^2 dx = \int_a^b \Psi^*\Psi dx \qquad Ejemplo: \Psi = N x e^{-ax^2}$$

Propiedades de **Ψ** para ser aceptable

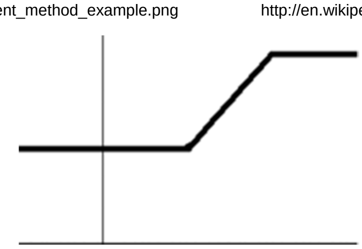
- La función y su deriviada debe ser continua.
- Monovalente o univaluada
- Finita (especialmente en las fronteras)
- Cuadráticamente integrable
- Normalizable



http://en.wikipedia.org/wiki/File:Brent_method_example.png

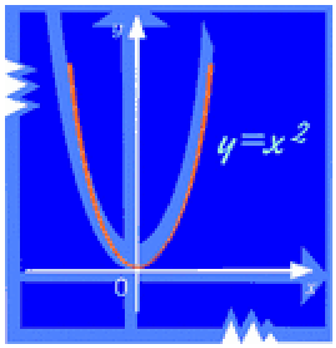


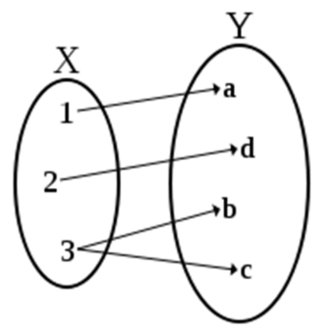
http://en.wikipedia.org/wiki/File:Homografia.svg



http://en.wikipedia.org/wiki/File:Uniform_continuity_animation.gif

Univaluada o monovalente





Normalización

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

Normalizarse al multiplicar por una constante de normalización.

$$\int \Phi^{*}\Phi\, d\tau = K \qquad sea\ \Psi = N\Phi$$

$$1 = \int_{\text{Todo el espacio}} \Psi^{*}\Psi d\tau = \int_{\text{Todo el espacio}} (N\Phi)^{*}(N\Phi)\, d\tau = N^{2}\cancelto{K}{\int \Phi^{*}\Phi\, d\tau} = 1$$

$$1 = N^{2}K \qquad \rightarrow \qquad N = \frac{1}{(K)^{1/2}} = \frac{1}{\left(\int \Phi^{*}\Phi\, d\tau\right)^{1/2}}$$

$$entonces: \ \Psi = \frac{\Phi}{\left(\int \Phi^{*}\Phi\, d\tau\right)^{1/2}}$$

Postulados

Mecánica Cuántica

Postulado I: Partícula sin espín

- Sub-postulado 1
  - El estado de un sistema dinámico de N partículas se puede describir completamente por medio de una función de estado que contiene toda la información que se puede determinar sobre el sistema. La función de estado $\Psi(q_1, q_2, q_3, \ldots q_{3N})$ es función de las coordenadas generalizadas y el tiempo. ($q_1 = x_1, y_1, z_1$ para la partícula 1).

Postulado I

- Sub-postulado 2

  - La cantidad **$\Psi^*\Psi\, d\tau$** es proporcional a la <u>probabilidad</u> de encontrar el sistema entre q_1 y $q_1 + dq_1$, q_2 y $q_2 + dq_2$ ......q_{3N} y q_{3N} + dq_{3N} en un tiempo t. (o sea en un elemento de volumen $d\tau$).

Propiedades y consecuencias del Postulado I

- La función de onda, Ψ :
  - Es una construcción matemática para definir el sistema.
  - Es una función compleja:

$$\Psi(q,t) = U(q,t) + iV(q,t) \; donde \; i = \sqrt{-1}$$

  - No tiene significado físico (parte imaginaria).
  - Es independiente de *t* para sistemas consecutivos.

$$\Psi(q,t) = \psi(q) e^{if(q,t)}$$

Postulado II

- Con cada cantidad física o variable física observable **a** del sistema se puede asociar o se le asigna un operador matemático que tiene las propiedades de ser un operador lineal y hermítico, $\hat{\alpha}$. Las propiedades físicas de la observable se pueden deducir de las propiedades matemáticas del operador asociado a esa propiedad o variable observable.

Ejemplos de observables

- Posición
- Velocidad
- Energía
- Momentum

Para que sean reales nos limitamos a operadores ***lineales*** *y* ***hermíticos***

Algebra de operadores

- Definición:
  - Es un símbolo $(\hat{\alpha}, \hat{A})$ o una regla para transformar una función dada en otra función.
- Las funciones *(f)* sobre las cuales actúan se llaman operandos.
- Debe existir el operador con la función para que éste tenga significado.

$$\sqrt[3]{(f)} \qquad \frac{d(f)}{dx} \qquad \int f(x)\,dx$$

Suma de operadores

$$(\hat{\alpha}+\hat{\beta})f = (\hat{\alpha}f+\hat{\beta}f)$$

Ejemplo:

$$\left(\frac{d}{dx}+3\right)\overbrace{\left(x^2+3e^x\right)}^{f} = \frac{d}{dx}\left(x^2+3e^x\right)+3\left(x^2+3e^x\right)$$

$$= 2x+3e^x+3x^2+9e^x$$

Conmutan con respecto a la suma:

$$(\hat{\alpha}+\hat{\beta})f = (\hat{\beta}+\hat{\alpha})f$$

Producto de operadores

$$\left(\hat{\alpha},\hat{\beta}\right)f\left(x\right)=\hat{\alpha}\left(\hat{\beta}f\left(x\right)\right)$$

Definición de conmutador :

$$\left[\hat{\alpha},\hat{\beta}\right],\left\{\hat{\alpha},\hat{\beta}\right\}=\left(\hat{\alpha}\hat{\beta}-\hat{\beta}\hat{\alpha}\right)=\hat{\gamma}$$

$$\left[\hat{\alpha},\hat{\beta}\right]f\left(x\right)=\left(\hat{\alpha}\hat{\beta}-\hat{\beta}\hat{\alpha}\right)f\left(x\right)=\hat{\gamma}f\left(x\right)$$

$$\left(\hat{\alpha}\hat{\beta}\right)f\left(x\right)-\left(\hat{\beta}\hat{\alpha}\right)f\left(x\right)=\hat{\gamma}f\left(x\right)$$

Los operadores conmuntan cuando $\hat{\gamma}=0$

Ejemplo de conmutador

$$sea\ \hat{\alpha}=\frac{d}{dx} \qquad y\ \hat{\beta}=x$$

$$\left(\hat{\alpha},\hat{\beta}\right)f\left(x\right)=\frac{d}{dx}\left\{x\,f\left(x\right)\right\}=\boxed{xf'\left(x\right)+f\left(x\right)}$$

$$\left(\hat{\beta},\hat{\alpha}\right)f\left(x\right)=x\frac{d\left(f\left(x\right)\right)}{dx}=xf'\left(x\right)$$

$$\boxed{\left\{xf'\left(x\right)+f\left(x\right)\right\}}-\left\{xf'\left(x\right)\right\}=f\left(x\right)$$

$$\left[\hat{\alpha},\hat{\beta}\right]=\hat{\gamma}=1$$

$$\therefore\ \left[\hat{\alpha},\hat{\beta}\right]f\left(x\right)\neq\left[\hat{\beta},\hat{\alpha}\right]f\left(x\right)$$

Operador *lineal vs no-lineal*

Son lineales si cumplen con:

1) $\hat{\alpha}\left\{f(x)+g(x)\right\}=\hat{\alpha}\left\{f(x)\right\}+\hat{\alpha}\left\{g(x)\right\}$

2) $\hat{\alpha}\left\{c\left(f(x)\right)\right\}=c\left(\hat{\alpha}\left\{f(x)\right\}\right)$ donde c es una constante.

Ejemplo: $\hat{\alpha}=\dfrac{d}{dx}$ *Permite sobreponer funciones de onda.*

No-lineal <u>NO</u> cumple con los requisitos anteriores.

Ejemplo: $\hat{\beta}=(\ )^2 \quad \hat{\beta}\left(f(x)\right)=\left(f(x)\right)^2$

$$\hat{\beta}\left\{f(x)+g(x)\right\}\overset{?}{=}\hat{\beta}f(x)+\hat{\beta}g(x)$$

$$\left\{f(x)+g(x)\right\}^2\overset{?}{=}\left(f(x)\right)^2+\left(g(x)\right)^2 \text{ no son iguales}$$

Operador hermítico

$$\int_{-\infty}^{\infty} f^*(x)\hat{\alpha}\,g(x)\,d\tau=\int_{-\infty}^{\infty} g(x)\left(\hat{\alpha}f(x)\right)^*\,d\tau=\int_{-\infty}^{\infty} g(x)\hat{\alpha}^*\left(f(x)\right)^*\,d\tau$$

se asocia a observables reales.

Ecuación de autovalor

$\hat{\alpha}\,f(x)=a\,f(x)$ (*operador*)(*función*) = *const*(*función*)

a – *autovalor*

$f(x)$ – *autofunción*

Ecuación de autovalor

- El problema consiste en determinar la funciones propias y autovalores, **a**, que satisfagan las condiciones de contorno del problema físico en particular. Buscar funciones ***f***, que cumplan con las condiciones que debe satisfacer la función de onda.

Ejemplo de autofunción

$$Si\ \hat{\alpha} = \frac{d}{dx} \qquad f = e^{2x}$$

$$\hat{\alpha}\ f = k\ f \qquad \rightarrow \qquad \frac{df}{dx} = \frac{de^{2x}}{dx} = 2e^{2x}$$

$$k = 2 \quad y \qquad f = e^{2x} \quad es\ autofunción$$

En general:

$$\hat{\alpha}\ f = k\ f \qquad \rightarrow \qquad \frac{df}{dx} = k\ f$$

$$\frac{df}{f} = k\ dx \qquad \rightarrow \qquad \ln\ f = kx + const.$$

$$f = e^{const} e^{kx} = c\ e^{kx}$$

Construcción de operadores

Reglas

- Escribir la variable clásica en términos de coordenadas cartesianas y momentum lineal.
- Se sustituye el operador correspondiente a posición a tiempo en la expresión clásica.
- Se establece el componente cartesiano del momentum lineal:

$$\hat{p}_x = -\frac{ih}{2\pi}\frac{\partial}{\partial x} = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}$$

Operadores

Variable Clásica	*Operador*	*expresión para el operador*	*operación*
x, y, z	$\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$	x, y, z	multiplicar por *x, y, z*
t	$\hat{t}$	t	multiplicar por *t*
p_x, p_y, p_z	$\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z$	$-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}, -i\hbar\frac{\partial}{\partial y}, -i\hbar\frac{\partial}{\partial z}$	derivar y multiplicar
E	$\hat{E}$	$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}$	derivar y multiplicar

Consecuencias de operadores

- Transformación:

  $$obsevable\ G(q, p, t) \rightarrow operador\ \hat{G}\left(\hat{q}, -i\hbar\, {}^{\partial}\!/_{\partial q}, \hat{t}\right)$$

- Operadores asociados a variables conjugadas como por ejemplo $\boldsymbol{p_x}$ y $\boldsymbol{x}$ deben satisfacer:

$$\hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x} = i\hbar$$

Ejemplos

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

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \left(\tfrac{1}{2}\right) m \left\{ v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \right\} + \hat{V} = \left(\tfrac{1}{2}\right) m \left\{ \frac{\hat{p}_x^2}{m^2} + \frac{\hat{p}_y^2}{m^2} + \frac{\hat{p}_z^2}{m^2} \right\} + \hat{V}$$

$$\hat{H} = \left(\tfrac{1}{2m}\right)\left\{ \hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2 \right\} + \hat{V}$$

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

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_{i=1}^{N} \frac{\nabla_i^2}{m_i} + \hat{V} \quad \textit{muchas partículas}$$

Postulado III

- Si $\hat{\alpha}$ es un operador asociado a una variable o propiedad física observable y suponemos que hay un conjunto de sistemas idénticos que están en un estado físico descrito por $\boldsymbol{\Psi_i}$ y que $\boldsymbol{\Psi}$ es una autofunción del operador $\hat{\alpha}$, es decir:

  ($\hat{\alpha}\ \Psi_i = a_i\ \Psi_i$**)**, entonces si hacemos una serie de experimentos para medir la variable observable que asociamos al operador $\hat{\alpha}$ siempre se obtendrá como resultado de la medida el valor $\mathbf{a}_i$. Es únicamente cuando Ψ_i es una autofunción de $\hat{\alpha}$ que se obtendrá siempre el mismo resultado

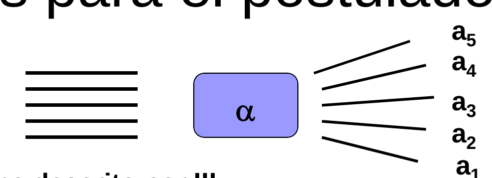
Postulado IV

- Dado un operador $\hat{\alpha}$ y un conjunto de sistemas idénticos caracterizados por una función Ψ_i de estado normalizado que **NO** es autofunción del operador $\hat{\alpha}$ (*i.e.* $\hat{\alpha}\,\Psi_i = \varphi_i$) al hacer una serie de medidas de la propiedad física en diferentes miembros del conjunto de sistemas no se obtendrá el mismo resultado, si no una distribución de resultados. El valor promedio o valor de expectación será:

$$a = \langle a \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \hat{\alpha}\, \Psi \, d\tau$$

  - $\hat{\alpha}$ está asociado a la variable **a**

Notas para el postulado IV



Sistema descrito por Ψ:

$$\bar{a} = \langle a \rangle = \frac{\sum a_i}{\sum n_i} = \frac{\sum a_i}{N} = \frac{\sum n_i a_i}{N} = \left(\frac{\sum n_i}{N}\right) a_i$$

$$\text{Probabilidad} = \left(\frac{\sum n_i}{N}\right) = \sum P_i$$

$$\langle a \rangle = \sum P_i a_i = \int a \, dP \qquad dP = \Psi^* \Psi \, d\tau$$

$$\langle a \rangle = \int a \Psi^* \Psi \, d\tau = \int \Psi^* \hat{\alpha}\, \Psi \, d\tau$$

Postulado V

- La ecuación en el tiempo de un estado de un sistema en mecánica cuántica no perturbado está dado por la ecuación de Schröedinger dependiente del tiempo:

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

Independiente de t

Separar variables:

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

$$\Psi(x,t) = \psi(x)\varphi(t)$$

dos ecuaciones diferenciales ordinarias :

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

$$i\hbar\frac{\partial\varphi(t)}{\partial t} = E\varphi(t) \qquad \textit{Solución}:\ \Psi(x,t) = \psi(x)\,e^{-iEt/\hbar}$$