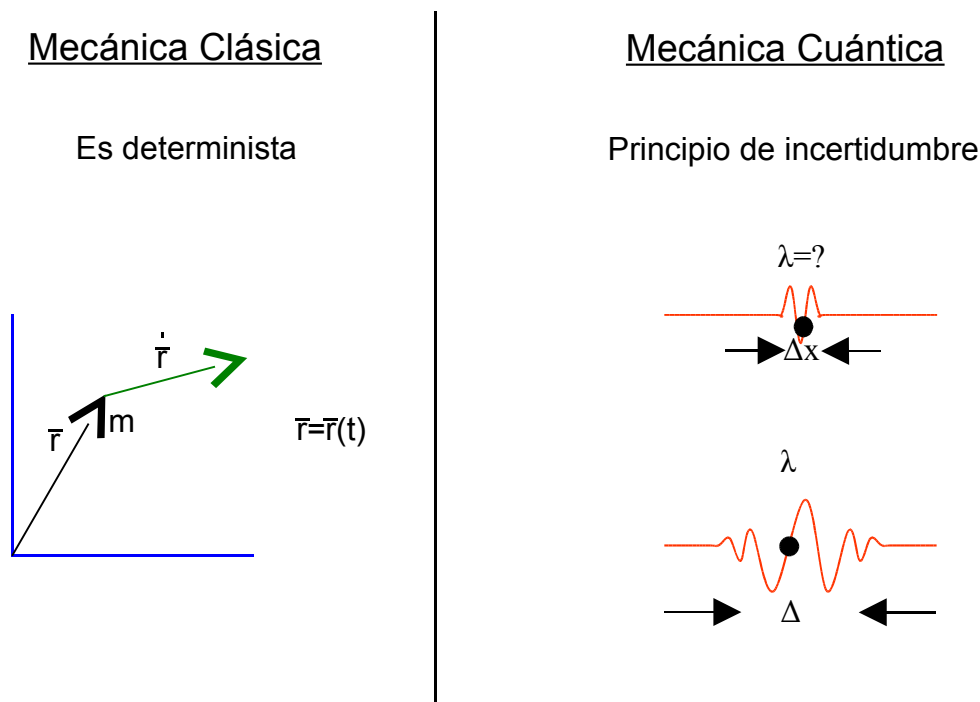


Deficiencias de la teoría de Bohr.

- La teoría de Bohr produjo una explicación plausible del átomo de H, pero no pudo explicar ...
 - Las diferencias entre las intensidades de las líneas espectrales
 - La multiplicidad de algunas líneas
 - La formación de agregados microscópicos

- Diferencias fundamentales entre la mecánica clásica y la mecánica cuántica



Propiedades de la función de onda

El problema de la mecánica cuántica es determinar la función de onda Ψ para un sistema físico cuando sus grados de libertad están limitados por la acción de fuerzas externas.

Propiedades

- Ψ : no tiene interpretación física.
- $|\Psi|^2$: es \propto probabilidad de la posición.
- Ψ compleja es una buena elección porque
 - $\Psi = A + iB$ donde $i = \sqrt{-1}$

$$|\Psi|^2 = \Psi^* \Psi \text{ donde } \Psi^* = A - iB$$

$$\Psi^* \Psi = (A + iB)(A - iB) = A^2 + B^2$$

- $\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2 dx$ debe ser finita.
- $|\Psi|^2 \propto$ densidad de probabilidad de encontrar el sistema descrito por Ψ .

Es conveniente normalizar Ψ de modo que

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2 dx = 1$$

Ecuación de onda clásica

$$\frac{\partial^2 y(x, t)}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 y(x, t)}{\partial t^2}$$

Es la ecuación para una onda viajera. Esta es una ecuación diferencial de segundo orden cuya solución origina familia de funciones

$$y(x, t) = \phi(t \pm x/v)$$

- $\phi(t - x/v)$ representa ondas hacia +x
- $\phi(t + x/v)$ representa ondas hacia -x

- La perturbación puede ser de cualquier forma y no solo sinusoidal.
- Igualmente valida para un pulso o un tren de ondas o superposición de ondas.

Aplicación para una onda viajera

$$y(x, t) = A e^{-i\omega(t - \frac{x}{v})}$$

Representa un tren de onda de amplitud constante y monocromática (y es una función compleja)

$$e^{-i\theta} = \cos\theta - i\sin\theta$$

De modo que podemos escribir

$$y(x, t) = A \cos \omega \left(t - \frac{x}{v} \right) - i A \sin \omega \left(t - \frac{x}{v} \right)$$

Esta es la solución general para una onda viajera.

Ecuación de Schrödinger

En mecánica cuántica se adopta una función de onda que tiene propiedades similares.

De modo que asumimos una función del tipo

$$\Psi(x, t) = A e^{-i\omega \left(t - \frac{x}{v} \right)}$$

donde $\omega = 2\pi\nu$ y $\frac{\lambda}{v} = \nu$

Entonces podemos escribir

$$\Psi(x, t) = A e^{-2\pi i \left(\nu t - \frac{x}{\lambda} \right)}$$

También sabemos que

$$E = h\nu = 2\pi\hbar\nu$$

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

entonces,

$$\Psi(x, t) = A e^{-\left(\frac{i}{\hbar}\right)(Et - px)}$$

es la función de onda para una partícula libre con energía total E y momento p moviéndose en dirección +x.

A partir de esta solución vamos a derivar una ecuación que nos permita describir sistemas más complejos, como electrones en un átomo.

- Derivando $\Psi(x,t)$ con respecto a x

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x} = A(-p) \left(-\frac{i}{\hbar} \right) e^{-\left(\frac{i}{\hbar}\right)(Et-px)}$$

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = A(-p)^2 \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^2 e^{-\left(\frac{i}{\hbar}\right)(Et-px)}$$

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} \Psi = -\frac{p^2}{\hbar^2} A e^{-\left(\frac{i}{\hbar}\right)(Et-px)}$$

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = -\frac{p^2}{\hbar^2} \Psi \quad (1)$$

- Derivando $\Psi(x,t)$ con respecto a t

$$\frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} = -\frac{iE}{\hbar} \Psi(x,t) \quad (2)$$

escribiendo $E = \frac{p^2}{2m} + V$ (3)

luego

$$E\Psi = \frac{p^2}{2m} \Psi + V\Psi \quad (4)$$

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

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

sustituyendo en (4)

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

Esta es la ecuación de Schrödinger.

La ecuación de Schrödinger no puede derivarse de ningún principio... es un principio en sí misma.

Ejercicios

1. Verificar que la ecuación de Schrödinger es lineal.
Si Ψ_1 y Ψ_2 son soluciones de la ecuación de Schrödinger, entonces $\Psi(x,t) = C_1 \Psi_1 + C_2 \Psi_2$ también es solución.
2. Verificar que la función de una onda viajera satisface la ecuación de Schrödinger ($V=\text{cte}$; $\omega=\text{cte}$; $V=0$) para una partícula libre.
3. Verificar la validez de la ecuación de Schrödinger para un oscilador armónico.
($F = -Kx$) si

$$\Psi(x, t) = A e^{-\left(\frac{km}{2h}\right)x^2} e^{-\left(\frac{i}{2}\right)\sqrt{\frac{k}{m}}t}$$

Interpretación (de Born) de las funciones de onda.

- ¿qué describe la función de onda?

Las funciones de onda son soluciones a las ecuaciones de Schroedinger y no son cantidades medibles, son entes abstractos. **ellas contienen toda la información que el principio de incertidumbre permite conocer acerca de la partícula asociada.**

- ¿ qué es lo que ondula?

No sabemos y no importa. Las funciones de onda son dispositivos operacionales que sólo adquieren sentido dentro del contexto de la teoría de Schrödinger.

Densidad de probabilidad

$$P(x, t) = \Psi^* \Psi$$

El postulado de Born, principio de incertidumbre, se expresaría:

Si en el instante t se realiza una medición para localizar a la partícula asociada con la función de onda $\Psi(x,t)$ entonces la probabilidad $P(x,t)dx$ de encontrar a la partícula en una coordenada entre x y $x+dx$ es igual a $\Psi^*\Psi dx$, de modo que

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \Psi dx = 1$$

Ejemplo 5-4

Demostrar que $\Psi^*\Psi(x,t)$ es necesariamente real y positiva / cero.

Ejemplo 5-5

Evaluar la densidad de probabilidad para la función de onda correspondiente al estado de menor energía de un oscilador armónico.

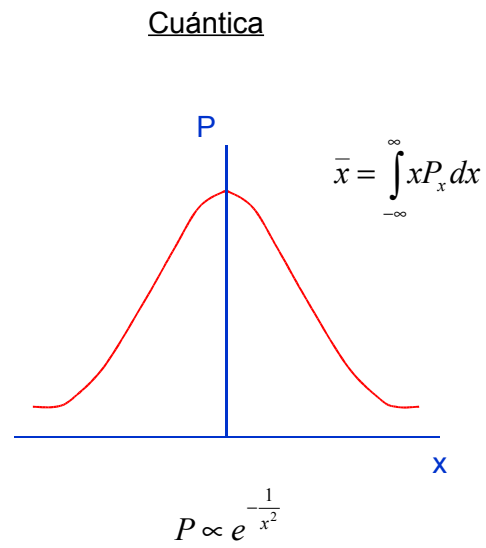
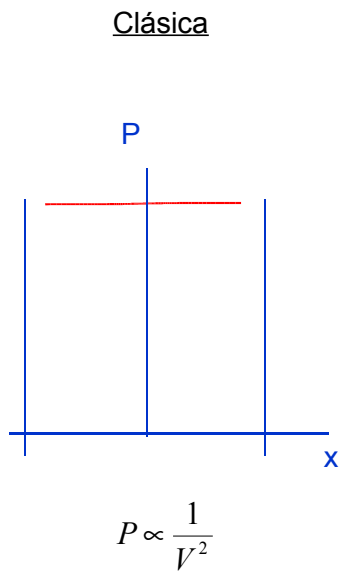
$$\Psi(x, t) = A e^{-\left(\frac{\sqrt{km}}{2h}\right)x^2} e^{-\left(\frac{i}{2}\right)\sqrt{\frac{k}{m}}t}$$

entonces $P = \psi^* \psi$

$$P = A^2 e^{-2\left(\frac{\sqrt{km}}{2\hbar}\right)x^2}$$

$$P = A^2 e^{-\left(\frac{\sqrt{km}}{\hbar}\right)x^2}$$

Predicciones

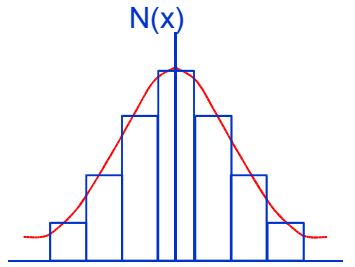


Valores esperados

La función de onda y las variables dinámicas. Las variables no tienen valores específicos sino esperanzas estadísticas.

Valor esperado para la posición

Medición clásica



$$\bar{x} = \frac{N_1 x_1 + \dots + \sum N_i x_i}{N_1 + N_2 + \dots + \sum N_i}$$

El valor 'esperado' es el centroide de la distribución

Medición cuántica

Reemplaza N_i por la probabilidad P_i

$$P_i = |\psi|^2 dx$$

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x |\psi|^2 dx}{\int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dx}$$

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x |\psi|^2 dx$$

El valor esperado es el centroide de $|\psi|^2$

De este modo se puede evaluar el valor esperado para cualquier variable (f)

$$\langle f(x) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} C(x) |\psi|^2 dx$$

La evaluación de p es difícil puesto que media el principio de incertidumbre, es decir, no existe $p(x)$.

Operadores diferenciales

La ecuación de onda de Schrödinger puede derivarse también postulando operadores diferenciales asociados a las variables.

$$p \leftrightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad \text{y} \quad E \leftrightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$$

$$p[\Psi(x, t)] = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} [\Psi(x, t)]$$

$$E[\Psi(x, t)] = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} [\Psi(x, t)]$$

Recordemos que,

$$\frac{p^2}{2m} + V(x, t) = E$$

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

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

Régimen estacionario

En muchas situaciones la energía potencial de una partícula no depende explícitamente del tiempo, $V(x, t) = V(x)$, la solución de la ecuación de Schrödinger puede realizarse mediante el procedimiento de separación de variables

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

La ecuación de Schrödinger queda,

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

Esta es la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo.

Sustituyendo la forma supuesta

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

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \varphi(t) \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x)\varphi(t) = i\hbar \psi(x) \frac{d\varphi(t)}{dt}$$

$$C = \frac{1}{\psi(x)} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) \right] = i\hbar \frac{1}{\varphi(t)} \frac{d\varphi(t)}{dt}$$

$$\Psi(x) \qquad \qquad \qquad \varphi(t)$$

Si elige $C=E$ (la energía total)

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

la solución de la parte dependiente del tiempo es más directa.

$$\frac{d\phi}{dt} = \frac{C}{i\hbar}\phi(t) = -\frac{iE}{\hbar}\phi(t)$$

$$\phi(t) = e^{-iEt/\hbar}$$

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

Esta es la ecuación independiente del tiempo y esta la solución.
Finalmente,

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = \frac{2m}{\hbar^2}[V(x) - E]\Psi$$

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V(x)) = 0$$

$\psi(x)$: autofunciones o eigenfunciones. E: autovalores

Para que Ψ sea una solución aceptable debe ser continua, finita, monovaluada.