



Facultad de Física

Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear

INTRODUCCIÓN A LA MECÁNICA CUÁNTICA

Trabajo Fin de Grado del Grado en Matemáticas

por Carmen Gómez Serván

Supervisado por M. Isabel García de Soria Lucena

Sevilla, Septiembre de 2017

Agradecimientos

A mi madre. Por toda esa paciencia.

Por enseñarme a construirme desde los cimientos, y hacerme comprender que la vida hay que trabajarla. Por brindarme la oportunidad de recorrer este camino, y ayudarme a no perderme en él, ni desfallecer.

Por el respeto a mis horas de trabajo, y el disfrute compartido de mis horas de ocio. Por mis principios y mis valores, que surgen de los suyos. Y por haber hecho posible este trabajo y todo lo que implica. Gracias.

A mi familia y a todas esas personas a las que quiero llamar familia, gracias por el apoyo y el aliento, y también por los impulsos oportunos que me hacían seguir avanzando cuando perdía velocidad.

A mis amigos por aguantar la ansiedad de mis momentos de agobio y el humor absurdo de mis momentos de euforia. Por compartir la tempestad y la calma. Y por amenizar tanto el esfuerzo.

Y por supuesto, gracias a mi tutora, que me ha aguantado todos estos meses entre libros y agobios, agobios y libros. Y que ha hecho de éste un trabajo gratificante, compartiendo su tiempo para que yo pudiese aprender y mejorar sin pausa.

Por último, gracias a todos aquellos que a lo largo de estos años me enseñaron algo.

Gracias por confiar en mí cuando a mí se me agotó la confianza.
Gracias por la risa.

“Si usted piensa que entiende la mecánica cuántica..., entonces usted no entiende la mecánica cuántica.” - Richard Feynman

Resumen

Este trabajo constituye una primera aproximación a los fundamentos de la mecánica cuántica, una de las principales ramas de la física.

Tras una breve descripción del contexto histórico en el que surgen estas teorías, y del impacto actual que poseen, sentaremos las bases matemáticas necesarias para nuestro estudio, y describiremos las herramientas que vamos a emplear. Enunciaremos y desarrollaremos los seis postulados sobre los que se apoya la mecánica cuántica, y hablaremos de algunas de sus aplicaciones y conclusiones, tanto en términos generales, como en la resolución de algunos problemas concretos.

Abstract

This work constitutes a first approach to the basis of quantum mechanics, one of the main branches of physics.

After a brief description of the historical context in which these theories arise and their current impact, we will provide the mathematical foundations necessary to our research and describe the tools employed to this end. We will formulate and expound the six postulates on which quantum mechanics rely, and we will explain some of their applications and conclusions, both in general terms as well as within the resolution of concrete problems.

Índice general

1. Introducción	1
1.1. Introducción histórica	1
1.2. La mecánica cuántica en la actualidad	4
2. Herramientas matemáticas de la mecánica cuántica	5
2.1. El espacio de las funciones de onda de una partícula	5
2.2. Notación de Dirac	8
2.3. Representaciones en el espacio de estados	13
2.4. Observables	14
2.5. Dos ejemplos importantes de representaciones y observables	18
3. Postulados de la mecánica cuántica	23
3.1. Descripción de los postulados	23
3.2. Medida de los observables	27
3.3. Aplicaciones físicas de la ecuación de Schrödinger	29
4. Resolución de algunos problemas concretos	35
4.1. Problema 1: Partícula en una caja monodimensional	37
4.2. Problema 2: Partícula en una caja bidimensional	41
5. Conclusiones	43
A. Apéndice. Herramientas matemáticas	45
A.1. El espacio de las funciones de onda de una partícula	45
A.2. Representaciones en el espacio de estados	51
A.3. Observables	59
B. Apéndice. Postulados	65
B.1. Descripción de los postulados	65
B.2. Medida de los observables	69
B.3. Aplicaciones físicas de la ecuación de Schrödinger	70

Capítulo 1

Introducción

La física cuántica constituye una de las ramas principales de la física, y son conocidos su complejidad y su carácter antiintuitivo.

En este trabajo, queremos aportar algo de luz al tema de la mecánica cuántica, mediante una primera aproximación a sus fundamentos.

En este primer capítulo hablaremos del contexto histórico en el que se comienzan a desarrollar las teorías cuánticas, que aún hoy siguen estudiándose. De cómo está presente la mecánica cuántica en el mundo actual, y el impacto que tiene incluso en nuestra vida diaria.

En el segundo capítulo, sentaremos las bases matemáticas necesarias para nuestro estudio, y describiremos las herramientas que vamos a emplear.

Ya en el tercer capítulo, enunciaremos y desarrollaremos los seis postulados sobre los que se apoya la mecánica cuántica, y hablaremos de algunas de sus aplicaciones y conclusiones en términos generales.

En el cuarto capítulo aplicaremos los conocimientos previos a la resolución de algunos problemas concretos.

Y por último, en el quinto capítulo presentaremos las conclusiones.

Los desarrollos matemáticos más extensos, así como algunas demostraciones o justificaciones, se encuentran recogidos en los apéndices a fin de facilitar la lectura.

“Cuando te encuentras con la mecánica cuántica como estudiante, curva tu mente y no puedes creer que pueda ser así. Y pensarás que es ridículo. Excepto porque puedes ir y hacer experimentos que muestran que es realmente lo que pasa, así funciona la naturaleza. Así que, más allá de lo que puedas pensar que tiene sentido o no, mejor intentar entenderlo.”
- Peter Skands. Miembro de la ARC y profesor de la Escuela de Física y Astronomía de la Universidad de Monash.

1.1. Introducción histórica

Para el desarrollo de este trabajo, nos centraremos en la tradicional interpretación de Copenhague, que pretende facilitar la comprensión de la dualidad onda-corpúsculo de la materia.

Según esta interpretación, el principio de incertidumbre, según el cual no podemos conocer simultáneamente la posición y el momento de una partícula, sólo tiene cabida en el estudio

de momentos futuros, y sí es posible conocer a la vez el valor que tomaron ambas magnitudes de una partícula en un momento del pasado.

También afirma que toda la información que podemos tener de un sistema físico la constituyen los resultados empíricos. Cuando no se observa el sistema, sólo podemos hablar en términos de probabilidades, y nada puede afirmarse.

“Escogiendo medir con precisión la posición se fuerza a una partícula a presentar mayor incertidumbre en su momento, y viceversa; escogiendo un experimento para medir propiedades ondulatorias se eliminan peculiaridades corpusculares, y ningún experimento puede mostrar ambos aspectos, el ondulatorio y el corpuscular, simultáneamente.” - J. Gribbin.

En esta sección veremos cómo los problemas que presenta la física clásica a la hora de explicar el fenómeno del espectro de la radiación del cuerpo negro acaban desembocando en la necesidad de introducir nuevas teorías, dando paso así a la física cuántica. Einstein establece la dualidad onda-corpúsculo del espectro de luz, y a raíz de este hecho, De Broglie estudia la dualidad onda-corpúsculo para la materia. Heisenberg establece su principio de incertidumbre. Y por último, Schrödinger establece la ecuación que rige la evolución de las funciones de onda para la materia.

El carácter corpuscular de la luz

Newton consideró la luz como un haz de partículas, capaz de, por ejemplo, “rebotar” sobre un espejo. Durante la primera mitad del S.XIX, se demostró la naturaleza ondulatoria de la luz (interferencia, difracción).

El estudio de la radiación del cuerpo negro, que la electrodinámica no podía explicar, permitió a Planck sugerir la hipótesis de la *cuantización de la energía* (1900): para una onda electromagnética de frecuencia ν , las únicas energías posibles son integrales múltiples del cuanto $h\nu$, donde h es una nueva constante fundamental.

Generalizando esta hipótesis, Einstein propuso recuperar la teoría de partículas (1905): la luz consiste en un haz de fotones, cada uno de los cuales posee una energía $h\nu$.

Einstein mostró cómo la introducción de los fotones hacía posible entender, de un modo simple, características del efecto fotoeléctrico hasta ahora inexplicables. Veinte años más tarde, el efecto Compton constituyó la prueba final de la existencia del fotón, es decir, de la naturaleza corpuscular de la luz.

Sin embargo, un punto de vista puramente corpuscular también presentaba problemas al estudiar determinados procesos. El experimento de la doble rendija de Thomas Young llevó a concluir que para una interpretación completa del fenómeno, los aspectos ondulatorio y corpuscular de la luz deben tenerse en cuenta simultáneamente, aunque en inicio éstos parezcan irreconciliables.

La asociación entre los parámetros de la partícula (energía E y momento \mathbf{p} de un fotón) y los de la onda (frecuencia angular $\omega = 2\pi\nu$ y vector de onda \mathbf{k} , donde $|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$, con ν la frecuencia y λ la longitud de onda) viene dada por las siguientes relaciones fundamentales:

$$E = h\nu = \hbar\omega$$

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$$

donde $\hbar = h/2\pi$ es definida en términos de la constante de Planck h :

$$h \cong 6,626 \cdot 10^{-34} \quad \text{Julios} \times \text{segundo}$$

Estas relaciones fundamentales son conocidas como las **relaciones de Planck-Einstein**.

Durante cada proceso elemental deben conservarse la energía y el momento total.

El carácter ondulatorio de la materia

En 1924, de Broglie postuló la dualidad onda-corpúsculo para la materia, que en 1927 sería probada empíricamente. Basándose en los estudios de Einstein, supuso que del mismo modo en que los fotones se asocian con una onda, irían también asociadas con ondas las partículas de materia.

La asociación entre los parámetros viene dada por las mismas relaciones que se establecieron para el carácter cuántico de la luz, las relaciones de Planck-Einstein, y la correspondiente longitud de onda asociada a la materia toma el valor

$$\lambda = \frac{2\pi}{|\mathbf{k}|} = \frac{h}{|\mathbf{p}|}$$

Esta relación se conoce como la relación de de Broglie.

El principio de incertidumbre de Heisenberg

En 1925 Heisenberg enunció el principio de incertidumbre, que establece la imposibilidad de determinar simultáneamente la posición y el momento de una partícula.

A escala macroscópica, el impacto que tiene sobre el momento de la partícula la medida de la posición, o viceversa, son despreciables. Pero en una escala cuántica no pueden pasarse por alto, pues la medida de una de las magnitudes alteraría el estado del sistema de modo significativo, y ya no sería válida una medida de la otra magnitud.

Heisenberg describió este hecho mediante la siguiente relación de incertidumbre, que pone de manifiesto cómo se afectan la indeterminación de la posición, Δx , y la del momento, Δp_x

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

A menor indeterminación de una, mayor indeterminación de la otra.

La ecuación de Schrödinger

Como la materia tiene un carácter dual onda-corpúsculo, cada partícula habrá de llevar asociada una función de onda $\psi(\mathbf{r}, t)$ que la caracterice y contenga toda su información.

En 1925, Erwin Schrödinger escribió la ecuación de ondas general que satisfacen las ondas de materia $\psi(\mathbf{r}, t)$, y que por tanto describe su evolución temporal.

Así, dada una partícula de masa m , sujeta a un potencial $V(\mathbf{r}, t)$, la función de onda de dicha partícula viene dada por la ecuación de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\mathbf{r}, t) + V(\mathbf{r}, t) \psi(\mathbf{r}, t)$$

donde Δ es el operador laplaciano $\partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$.

1.2. La mecánica cuántica en la actualidad

Aunque la física cuántica surge a principios del S.XX como respuesta a los problemas que presentaba la física clásica a la hora de explicar ciertos fenómenos, en nuestros días, no sólo constituye una parte muy importante de la física, sino que se ha tornado relevante en diversos campos fuera de ésta.

“En 2020 veremos en televisión películas en 3D, sin gafas de colores.” - T.W.Hänsch. Nobel de Física en 2005.

En el mundo de la informática y las tecnologías, la física cuántica se ha convertido en una herramienta indispensable que está presente tanto en elementos de la vida cotidiana, como los dispositivos móviles que llevamos encima, o el número de una tarjeta de crédito; como en otros no tan accesibles, pero de suma importancia para nuestro desarrollo.

Un ejemplo de este caso son los ordenadores cuánticos. La computación cuántica es sumamente potente gracias al bit cuántico o cubit. A diferencia del bit actual de nuestros ordenadores, que se encuentra en un único estado cada vez, el bit cuántico puede tener múltiples estados simultáneamente, reduciendo el tiempo de ejecución de algunos algoritmos de miles de años a segundos. Es por esto que la cuántica supone también un gran avance en el mundo de la criptografía.

La mecánica cuántica tampoco pasa desapercibida en otros campos más alejados de la física. Por ejemplo, en la industria alimenticia ha sido empleada para estudiar la interacción de los lípidos con el agua en los alimentos, puesto que la estructura de éstos influye en nuestro organismo.

De un modo menos riguroso, la física cuántica también está presente en otros ámbitos más creativos, como el mundo de la ciencia ficción, que a menudo juega con la idea de la existencia de “universos paralelos”, que no es otra cosa que la superposición de todas las líneas temporales que pueden darse.

Algunos fenómenos cuánticos de parecer místico o increíble, como el hecho de que “el gato de Schröndiger estuviese muerto y vivo simultáneamente”, o ideas acerca de el teletransporte o los viajes en el tiempo, dieron alas a la imaginación de muchos artistas. Así por ejemplo, a finales de los 90 surge la corriente conocida como “estética cuántica”, presente en el mundo de la literatura, la pintura, el cine, e incluso la fotografía.

Aunque ya anteriormente, Jorge Luis Borges había escrito diversas obras por la cuales hay quien considera al autor argentino un profeta de la física cuántica.

“Cada vez que un hombre se enfrenta con diversas alternativas, opta por una y elimina las otras; [...] Crea, así, diversos porvenires, diversos tiempos, que también proliferan y se bifurcan.” - J.L.Borges.

Capítulo 2

Herramientas matemáticas de la mecánica cuántica

2.1. El espacio de las funciones de onda de una partícula

Para determinar cómo han de ser las funciones de onda de una partícula, es necesario tener en cuenta la interpretación probabilística de éstas. La probabilidad de encontrar una partícula, en un instante t , en un volumen $d\mathbf{r} = dx dy dz$, viene determinada por la función de onda de dicha partícula, $\psi(\mathbf{r}, t)$, y es igual a: $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\mathbf{r}$. De este modo, la suma de estas probabilidades, a lo largo de todo el espacio, debe ser igual a 1, es decir:

$$\int d\mathbf{r} |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 = 1$$

Por lo que sólo tiene sentido hablar de funciones que sean de cuadrado integrable, esto es, que pertenezcan a L^2 , que tiene estructura de espacio de Hilbert. Pero como L^2 es un conjunto demasiado amplio desde un punto de vista físico, por simplicidad nos centraremos en el subespacio de las funciones de L^2 “suficientemente regulares”, que denotaremos \mathcal{F} .

2.1.1. Estructura del espacio de funciones de onda \mathcal{F}

Por ser \mathcal{F} un subespacio de L^2 , ha de ser en sí mismo un espacio vectorial. Veamos que efectivamente lo es.

Sean $\psi_1(\mathbf{r})$ y $\psi_2(\mathbf{r})$ dos funciones de \mathcal{F} . Y sea $\psi(\mathbf{r}) = \lambda_1\psi_1(\mathbf{r}) + \lambda_2\psi_2(\mathbf{r})$, con $\lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{C}$.

Suponiendo que nos quedamos con las funciones de onda que son infinitamente diferenciables, como dicha condición de regularidad se conserva por combinaciones lineales, se dará $\psi(\mathbf{r}) \in \mathcal{C}^\infty$ siempre que $\psi_1(\mathbf{r}), \psi_2(\mathbf{r}) \in \mathcal{C}^\infty$. Lo mismo sucede con la propiedad de ser de cuadrado integrable, como se muestra en el apéndice (A.1.1).

Por tanto, podemos afirmar que:

$$\psi(\mathbf{r}) = \lambda_1\psi_1(\mathbf{r}) + \lambda_2\psi_2(\mathbf{r}) \in \mathcal{F}$$

$$\forall \psi_1(\mathbf{r}), \psi_2(\mathbf{r}) \in \mathcal{F}, \quad \text{y} \quad \lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{C}.$$

Probando así que \mathcal{F} tiene estructura de espacio vectorial.

Producto escalar y operadores lineales

Dentro del espacio de funciones de onda \mathcal{F} , vamos a definir dos conceptos matemáticos que serán imprescindibles en el ámbito de la mecánica cuántica: el producto escalar ¹, y los operadores lineales.

Definición 2.1.1 *Producto escalar*

Dados dos elementos $\varphi(\mathbf{r}), \psi(\mathbf{r}) \in \mathcal{F}$, el producto escalar de $\psi(\mathbf{r})$ por $\varphi(\mathbf{r})$ (en ese orden), se define como:

$$(\varphi, \psi) = \int d\mathbf{r} \varphi^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})$$

De la definición anterior se deducen algunas propiedades:

$$(\varphi, \psi) = (\psi, \varphi)^*$$

$$(\varphi, \lambda_1\psi_1 + \lambda_2\psi_2) = \lambda_1(\varphi, \psi_1) + \lambda_2(\varphi, \psi_2)$$

$$(\lambda_1\varphi_1 + \lambda_2\varphi_2, \psi) = \lambda_1^*(\varphi_1, \psi) + \lambda_2^*(\varphi_2, \psi)$$

Dos funciones $\varphi(\mathbf{r})$ y $\psi(\mathbf{r})$ se dicen *ortogonales* si su producto escalar es nulo, $(\varphi, \psi) = 0$.

Definimos la *norma* de $\psi(\mathbf{r})$ como $\sqrt{(\psi, \psi)}$, siendo (ψ, ψ) un número real no negativo, dado que:

$$(\psi, \psi) = \int d\mathbf{r} |\psi(\mathbf{r})|^2 \quad \text{y} \quad (\psi, \psi) = 0 \iff \psi(\mathbf{r}) \equiv 0$$

El producto escalar que hemos definido permite por tanto la definición de una norma en \mathcal{F} .

Definición 2.1.2 *Operador lineal*

Denominamos *operador lineal* a una entidad matemática A que establece una correspondencia lineal entre funciones de \mathcal{F} , asociando a cada función $\psi(\mathbf{r}) \in \mathcal{F}$, otra función

$$\psi'(\mathbf{r}) = A\psi(\mathbf{r})$$

Como la correspondencia es lineal, se cumple:

$$A[\lambda_1\psi_1(\mathbf{r}) + \lambda_2\psi_2(\mathbf{r})] = \lambda_1A\psi_1(\mathbf{r}) + \lambda_2A\psi_2(\mathbf{r})$$

Dados dos operadores lineales A y B , definimos su producto AB como:

$$(AB)\psi(\mathbf{r}) = A[B\psi(\mathbf{r})]$$

actuando primero B sobre $\psi(\mathbf{r})$, y posteriormente A sobre la nueva función $\psi'(\mathbf{r}) = B\psi(\mathbf{r})$.

Llamamos *conmutador* de A y B al operador $[A, B] = AB - BA$.

En general, el producto de operadores es no conmutativo, es decir, $AB \neq BA$. Consecuentemente, el conmutador de A y B es no nulo en general.

¹Debe tenerse en cuenta que esta definición de producto escalar no es la definición usual empleada en matemáticas.

Bases ortonormales del espacio de funciones \mathcal{F}

Una base ortonormal del espacio de funciones es un conjunto de funciones ortonormales que definen dicho espacio de modo unívoco.

Serán por tanto funciones cumpliendo:

1. Relación de ortonormalización:

Un conjunto de elementos se dice *ortonormal* si el producto escalar de cualesquiera dos elementos distintos es nulo, y el de un elemento por sí mismo (es decir, el cuadrado de la norma) es igual a 1.

2. Relación de cierre:

Un conjunto de elementos se dice *base* de \mathcal{F} si toda función de \mathcal{F} puede expresarse como combinación lineal de los elementos del conjunto, y dicha expresión es única.

Analizamos estas relaciones para los casos discreto y continuo:

■ Caso discreto:

Consideremos el conjunto contable de funciones $\{u_i(\mathbf{r})\}$, en que los $u_i(\mathbf{r})$ vienen caracterizados por el subíndice discreto i ($i \in \mathbb{N}$). Este conjunto será considerado base si cumple:

1. Relación de ortonormalización:

$$(u_i, u_j) = \int d\mathbf{r} u_i^*(\mathbf{r})u_j(\mathbf{r}) = \delta_{ij} \quad \forall u_i, u_j \in \{u_i(\mathbf{r})\}$$

donde δ_{ij} denota la Delta de Kronecker (que es igual a 1 si $i = j$, y 0 en caso contrario).

2. Relación de cierre:

$$\sum_i u_i(\mathbf{r})u_i^*(\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad \forall u_i \in \{u_i(\mathbf{r})\}$$

donde $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ es la Delta de Dirac, que se define implícitamente por:

$$\int d\mathbf{r} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r}') \quad (2.1)$$

En el apéndice (A.1.1) se da la prueba de que estas condiciones caracterizan una base.

■ Caso continuo:

Consideremos el conjunto no contable de funciones $\{w_\alpha(\mathbf{r})\}$, en que los $w_\alpha(\mathbf{r})$ vienen caracterizados por el subíndice continuo α . Este conjunto será considerado base si cumple:

1. Relación de ortonormalización:

$$(w_\alpha, w_{\alpha'}) = \int d\mathbf{r} w_\alpha^*(\mathbf{r})w_{\alpha'}(\mathbf{r}) = \delta(\alpha - \alpha') \quad \forall w_\alpha, w_{\alpha'} \in \{w_\alpha(\mathbf{r})\}$$

donde $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ es la Delta de Dirac.

2. Relación de cierre:

$$\int d\alpha w_\alpha(\mathbf{r})w_\alpha^*(\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad \forall w_\alpha \in \{w_\alpha(\mathbf{r})\}$$

donde $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ es la Delta de Dirac.

Bases ortonormales no pertenecientes a \mathcal{F}

Existen conjuntos de funciones que, aun no perteneciendo a \mathcal{F} (ni siquiera a L^2), verifican que cualquier función de onda $\psi(\mathbf{r}) \in \mathcal{F}$ puede expresarse en términos de éstas, y su expresión es única; esto es, conjuntos de funciones que, aun no perteneciendo al espacio \mathcal{F} , constituyen una base del mismo.

Dos ejemplos de este hecho son las ondas planas, $\{v_p(x)\}$, y las funciones delta de Dirac, $\{\xi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r})\}$ que respectivamente se expresan

$$v_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ipx/\hbar} \quad \forall p \in \mathbb{R}$$

$$\xi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) = \frac{1}{2\pi} \int \frac{d\alpha}{\hbar} e^{i\alpha(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)/\hbar} \quad \forall \mathbf{r}_0 \in \mathbb{R}^3$$

La justificación, tanto de su no pertenencia al espacio \mathcal{F} , como del hecho de que constituyen una base del mismo, está detallada en (A.1.2).

2.2. Notación de Dirac

Sabemos por la sección anterior que el estado cuántico de una partícula en un instante dado queda determinado por la función de onda $\psi(\mathbf{r})$, que ha de ser de cuadrado integrable para poder interpretarla probabilísticamente. Al espacio de las funciones de onda de este tipo lo habíamos denotado por \mathcal{F} .

Introduciremos ahora los conceptos de vector y espacio de estado, en pos de simplificar y generalizar el formalismo. Para cada partícula, su estado cuántico se caracterizará por un *vector de estado* asociado a su función de estado $\psi(\mathbf{r})$; al conjunto de todos los posibles vectores de estado de una partícula se le llamará *espacio de estado* de la partícula, y se denotará por $\mathcal{E}_{\mathbf{r}}$. Esto establece un isomorfismo entre $\mathcal{E}_{\mathbf{r}}$ y \mathcal{F} , y por ser \mathcal{F} un subespacio de L^2 , esto implica que $\mathcal{E}_{\mathbf{r}}$ ha de ser un subespacio de un espacio de Hilbert.

Aunque los conceptos y resultados que veremos son aplicables a cualquier sistema físico, por simplicidad nos centraremos en el caso de una única partícula sin espín ².

2.2.1. Vectores “ket” y vectores “bra”

Elementos del espacio \mathcal{E} : kets

Llamamos *vector ket*, o simplemente *ket*, a cualquier elemento del espacio \mathcal{E} . Y denotamos por $|\psi\rangle$ al ket asociado a la función de estado ψ . De este modo, definimos el espacio de estados

²El espín es la propiedad de las partículas que las dota de momento angular intrínseco. Su valor está cuantizado y es múltiplo entero de $\hbar/2$.

de una partícula, $\mathcal{E}_{\mathbf{r}}$, asociando a cada función de estado $\psi(\mathbf{r})$ de \mathcal{F} un vector ket $|\psi\rangle$ de $\mathcal{E}_{\mathbf{r}}$:

$$\psi(\mathbf{r}) \in \mathcal{F} \iff |\psi\rangle \in \mathcal{E}_{\mathbf{r}}$$

Nótese que el ket $|\psi\rangle$ no depende directamente de \mathbf{r} , sino únicamente de la función de onda ψ a la que está asociado; \mathbf{r} ahora representa el subíndice de una base en la que $\psi(\mathbf{r})$ será interpretado como las componentes del vector ket $|\psi\rangle$. Es decir, la variable \mathbf{r} que antes caracterizaba la función de onda, $\psi(\mathbf{r})$, ahora caracterizará el espacio de estado, $\mathcal{E}_{\mathbf{r}}$.

Elementos del espacio dual \mathcal{E}^* de \mathcal{E} : bras

Recordemos primero el concepto de *funcional lineal*, consistente en una función lineal que asocia escalares a vectores. En nuestro caso, una funcional lineal χ es una operación lineal que asocia un número complejo con cada ket $|\psi\rangle$:

$$|\psi\rangle \in \mathcal{E} \xrightarrow{\chi} \chi(|\psi\rangle) \in \mathbb{C}$$

Como es lineal:

$$\chi(\lambda_1 |\psi_1\rangle + \lambda_2 |\psi_2\rangle) = \lambda_1 \chi(|\psi_1\rangle) + \lambda_2 \chi(|\psi_2\rangle)$$

Al espacio vectorial constituido por las funcionales lineales definidas sobre los kets $|\psi\rangle \in \mathcal{E}$, lo llamamos *espacio dual* de \mathcal{E} , y lo denotamos \mathcal{E}^* .

Llamamos *vector bra*, o simplemente *bra*, a cualquier elemento del espacio \mathcal{E}^* . Y denotamos por $\langle\chi|$ al bra que designa la funcional lineal χ .

A partir de ahora, usaremos la notación “braket”, $\langle\chi|\psi\rangle$, para referirnos al escalar obtenido por la acción del funcional lineal $\langle\chi| \in \mathcal{E}^*$ sobre el ket $|\psi\rangle \in \mathcal{E}$:

$$\chi(|\psi\rangle) = \langle\chi|\psi\rangle$$

Correspondencia entre kets y bras

Para cada ket $|\varphi\rangle$ existe un bra $\langle\varphi|$ con el que se corresponde, que designa la funcional lineal que asocia con cada ket $|\psi\rangle \in \mathcal{E}$ el número complejo resultante del producto escalar $(|\varphi\rangle, |\psi\rangle)$ de $|\psi\rangle$ por $|\varphi\rangle$: $\langle\varphi|\psi\rangle = (|\varphi\rangle, |\psi\rangle)$. Esta correspondencia es antilineal, como puede verse en (A.1.3).

En cambio, no para todo bra existe un ket, dado que el ket asociado a un bra arbitrario podría no ser un estado del sistema.

El producto escalar en notación de Dirac

De ahora en adelante, haremos uso de la notación de Dirac para referirnos al producto escalar. Así, las propiedades del mismo quedarán expresadas del siguiente modo:

$$\begin{aligned} \langle\varphi|\psi\rangle &= \langle\psi|\varphi\rangle^* \\ \langle\varphi|\lambda_1\psi_1 + \lambda_2\psi_2\rangle &= \lambda_1 \langle\varphi|\psi_1\rangle + \lambda_2 \langle\varphi|\psi_2\rangle \\ \langle\lambda_1\varphi_1 + \lambda_2\varphi_2|\psi\rangle &= \lambda_1^* \langle\varphi_1|\psi\rangle + \lambda_2^* \langle\varphi_2|\psi\rangle \\ \langle\psi|\psi\rangle \text{ es real no negativo; } \langle\psi|\psi\rangle = 0 &\iff |\psi\rangle = 0 \end{aligned}$$

Operadores lineales en notación de Dirac

Reescribiremos ahora el concepto de operador lineal, así como algunos conceptos relacionados con él, en notación de Dirac.

Un operador lineal A asocia a cada ket $|\psi\rangle \in \mathcal{E}$ otro ket $|\psi'\rangle \in \mathcal{E}$, siendo la correspondencia lineal:

$$\begin{aligned} |\psi'\rangle &= A|\psi\rangle \\ A(\lambda_1|\psi_1\rangle + \lambda_2|\psi_2\rangle) &= \lambda_1 A|\psi_1\rangle + \lambda_2 A|\psi_2\rangle \end{aligned}$$

El producto de dos operadores lineales A y B , notado AB se reescribe como sigue:

$$(AB)|\psi\rangle = A(B|\psi\rangle)$$

Dados dos kets $|\varphi\rangle$ y $|\psi\rangle$, llamamos *elemento matriz* de A entre $|\varphi\rangle$ y $|\psi\rangle$, al producto escalar:

$$\langle\varphi|(A|\psi\rangle)$$

que depende linealmente de $|\psi\rangle$ y antilinealmente de $|\varphi\rangle$.

Proyectores

Los *operadores de proyección*, o *proyectores*, son un ejemplo de operadores lineales que posteriormente serán útiles en nuestro desarrollo. Veamos cómo se comportan.

- El proyector P_ψ sobre un ket $|\psi\rangle$

Sea $|\psi\rangle$ un ket normalizado ($\langle\psi|\psi\rangle = 1$), y consideremos el operador P_ψ definido por $P_\psi = |\psi\rangle\langle\psi|$ ³. Aplicando esto a un ket arbitrario $|\varphi\rangle$ tenemos:

$$P_\psi|\varphi\rangle = |\psi\rangle\langle\psi|\varphi\rangle$$

Así que P_ψ , actuando sobre un ket arbitrario $|\varphi\rangle$, da un ket proporcional a $|\psi\rangle$ con coeficiente de proporcionalidad el producto escalar $\langle\psi|\varphi\rangle$.

Por tanto P_ψ es el operador de proyección ortogonal sobre el ket $|\psi\rangle$. Además, esta interpretación está confirmada por el hecho de que la proyección de una proyección es ella misma: $P_\psi^2 = P_\psi$; es decir, el proyector P_ψ es un operador idempotente. En efecto:

$$P_\psi^2 = P_\psi P_\psi = |\psi\rangle\langle\psi|\psi\rangle\langle\psi| = |\psi\rangle\langle\psi| = P_\psi$$

- El proyector P_q sobre un subespacio generado por q kets

Sean $|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle, \dots, |\varphi_q\rangle$, q vectores ket normalizados y ortogonales dos a dos:

$$\langle\varphi_1|\varphi_j\rangle = \delta_{ij} \quad ; \quad i, j = 1, 2, \dots, q$$

Sea $\mathcal{E}_q \subseteq \mathcal{E}$ el subespacio generado por estos vectores; y P_q el operador lineal definido por:

$$P_q = \sum_{i=1}^q |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i|$$

³Debemos tener en cuenta la importancia del orden de los elementos en notación de Dirac; si bien $\langle\varphi|\psi\rangle$, escritos en este orden, es decir $|\varphi\rangle\psi$, denota el producto escalar de los dos kets $|\varphi\rangle$ y $|\psi\rangle$ (y es por tanto un escalar complejo y φ una funcional lineal), $\langle\varphi|\psi\rangle$ escritos en el orden inverso, es decir $|\psi\rangle\langle\varphi|$, denota un operador lineal, dado que devuelve un ket al ser aplicado a otro ket, por ejemplo $|\psi\rangle\langle\varphi|\chi\rangle$ (es el producto del ket $|\psi\rangle$ por el escalar complejo $\langle\varphi|\chi\rangle$, y por tanto es un ket).

Aplicando esto a un ket arbitrario $|\psi\rangle \in \mathcal{E}$ tenemos:

$$P_q |\psi\rangle = \sum_{i=1}^q |\varphi_i\rangle \langle \varphi_i | \psi \rangle$$

Así que P_q , actuando sobre un ket arbitrario $|\varphi\rangle$, devuelve una combinación lineal de kets proporcionales a los $|\varphi_i\rangle$ con coeficientes de proporcionalidad el producto escalar $\langle \varphi_i | \psi \rangle$ en cada caso.

Por tanto P_q es el operador de proyección ortogonal sobre el subespacio generado por los $|\varphi_i\rangle$. Además, esta interpretación está confirmada por el hecho de que la proyección de una proyección es ella misma: $P_q^2 = P_q$; es decir, el proyector P_q es un operador idempotente. En efecto:

$$P_q^2 = \sum_{i=1}^q \sum_{j=1}^q |\varphi_i\rangle \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle \langle \varphi_j | = \sum_{i=1}^q \sum_{j=1}^q |\varphi_i\rangle \langle \varphi_j | \delta_{ij} = \sum_{i=1}^q |\varphi_i\rangle \langle \varphi_i | = P_q$$

2.2.2. Conjugación hermítica

Introducimos la conjugación hermítica por ser necesaria para estudiar la acción de los operadores sobre los bras.

Acción de un operador lineal sobre un bra

Hasta ahora sólo hemos visto la acción de un operador sobre un ket. Veamos que también es posible definir la acción de un operador sobre los bras.

Dado un bra $\langle \varphi |$, con ket del espacio puede asociarse el número complejo $\langle \varphi | (A |\psi\rangle)$, que ya habíamos definido como el elemento matriz de A entre $|\varphi\rangle$ y $|\psi\rangle$, y que depende linealmente de $|\psi\rangle$.

Por tanto, la especificación de $\langle \varphi |$ y A define un nuevo funcional lineal sobre los kets de \mathcal{E} , esto es, un nuevo bra perteneciente a \mathcal{E}^* . Denotaremos este nuevo bra como $\langle \varphi | A$, y escribiremos la relación que define del siguiente modo:

$$(\langle \varphi | A) |\psi\rangle = \langle \varphi | (A |\psi\rangle)$$

El operador A asocia con cada bra $\langle \varphi |$ un nuevo bra, $\langle \varphi | A$, mediante una correspondencia lineal que se detalla en (A.1.4).

De la definición $(\langle \varphi | A) |\psi\rangle = \langle \varphi | (A |\psi\rangle)$ de $\langle \varphi | A$, deducimos que el lugar de los paréntesis en la definición simbólica del elemento matriz de A entre $|\varphi\rangle$ y $|\psi\rangle$ no es importante. Es por esto que de ahora en adelante designaremos este elemento matriz como $\langle \varphi | A |\psi\rangle$:

$$\langle \varphi | A |\psi\rangle = (\langle \varphi | A) |\psi\rangle = \langle \varphi | (A |\psi\rangle)$$

El operador adjunto A^t de un operador lineal A

Cada operador lineal A está asociado con su *operador adjunto* o *conjugado hermítico* A^t .

Sea $|\psi\rangle$ un ket arbitrario de \mathcal{E} . El operador A asocia a éste otro ket $|\psi'\rangle = A |\psi\rangle$ de \mathcal{E} .

Como para cada ket existe un bra, en nuestro caso, al ket $|\psi\rangle$ le corresponde el bra $\langle \psi |$, y al ket $|\psi'\rangle$ le corresponde el bra $\langle \psi' |$.

Y del mismo modo en que el operador A asocia $|\psi'\rangle$ a $|\psi\rangle$, el operador A^t asocia $\langle\psi'|$ a $\langle\psi|$, mediante la relación $\langle\psi'| = \langle\psi| A^t$.

En (A.1.5) se muestra que esta relación es lineal.

Igualmente en (A.1.5) se ve que el operador A^t también satisface la siguiente relación:

$$\langle\psi| A^t |\varphi\rangle = \langle\varphi| A |\psi\rangle^*$$

que es válida para todo $|\varphi\rangle, |\psi\rangle$.

Correspondencia entre un operador y su adjunto

Sean A y B dos operadores lineales, y A^t y B^t sus respectivos operadores adjuntos. Se cumple que:

$$\begin{aligned} (A^t)^t &= A \\ (\lambda A)^t &= \lambda^* A^t \\ (A + B)^t &= A^t + B^t \\ (AB)^t &= B^t A^t \end{aligned}$$

donde λ es un escalar, y λ^* su conjugado complejo. La prueba de la última igualdad puede verse en (A.1.6).

La conjugación hermítica entre kets y bras

Un ket $|\psi\rangle$ y su correspondiente bra $\langle\psi|$ se dicen *conjugados hermíticos* entre sí, y es por esto que llamamos a A^t conjugado hermítico del operador A .

La operación de conjugación hermítica cambia el orden de los objetos sobre los que se aplica. Teniendo en cuenta lo que hemos visto para operadores adjuntos, y las propiedades del producto escalar, podemos deducir:

$$\langle\psi| (|u\rangle\langle v|)^t |\varphi\rangle = (\langle\varphi| (|u\rangle\langle v|) |\psi\rangle)^* = \langle\varphi|u\rangle^* \langle v|\psi\rangle^* = \langle\psi|v\rangle \langle u|\varphi\rangle = \langle\psi| (|v\rangle\langle u|) |\varphi\rangle$$

Es decir: $(|u\rangle\langle v|)^t = |v\rangle\langle u|$

Operadores hermíticos

Un operador A se dice *hermítico* si es igual a su adjunto, es decir, si se da $A = A^t$.

Podemos ver entonces que el operador hermítico satisface la relación:

$$\langle\psi| A |\varphi\rangle = \langle\varphi| A |\psi\rangle^*, \quad \forall |\varphi\rangle, |\psi\rangle.$$

dado que, como hemos visto anteriormente, $\langle\psi| A^t |\varphi\rangle = \langle\varphi| A |\psi\rangle^*$.

Y también la relación $\langle A\varphi|\psi\rangle = \langle\varphi|A\psi\rangle$, dado que vimos que se cumple $\langle A^t\varphi|\psi\rangle = \langle\varphi|A\psi\rangle$.

2.3. Representaciones en el espacio de estados

Los vectores y los operadores pueden ser representados en función de una base ortonormal del espacio de estados \mathcal{E} . De este modo, los vectores quedarán identificados por componentes (escalares), y los operadores por elementos matriz, tornando el cálculo vectorial que introdujimos anteriormente en un cálculo matricial.

Veremos ahora brevemente cómo se escriben los conceptos que ya vimos para bases, o representaciones, discretas y continuas de \mathcal{F} , usando la notación de Dirac sobre un espacio arbitrario \mathcal{E} . Una versión más extensa de esto puede leerse en (A.2).

Consideremos una base discreta, $\{|u_i\rangle\}$, y otra continua, $\{|w_\alpha\rangle\}$. Vamos a describir cada concepto para las representaciones discreta y continua respectivamente.

- La relación de ortonormalización viene dada por

$$\langle u_i | u_j \rangle = \delta_{ij} \quad \text{y} \quad \langle w_\alpha | w_{\alpha'} \rangle = \delta(\alpha - \alpha')$$

- La relación de cierre puede expresarse de este modo:

$$|\psi\rangle = \sum_i c_i |u_i\rangle \quad \text{y} \quad |\psi\rangle = \int d\alpha c(\alpha) |w_\alpha\rangle$$

con componentes $\langle u_i | \psi \rangle = c_i$ y $\langle w_\alpha | \psi \rangle = c(\alpha)$. O de este otro:

$$P_{\{u_i\}} = \sum_i |u_i\rangle \langle u_i| = \mathbb{1} \quad \text{y} \quad P_{\{w_\alpha\}} = \int d\alpha |w_\alpha\rangle \langle w_\alpha| = \mathbb{1}$$

- Los vectores bra se representan por

$$\langle \varphi | = \langle \varphi | P_{\{u_i\}} = \sum_i \langle \varphi | u_i \rangle \langle u_i | \quad \text{y} \quad \langle \varphi | = \langle \varphi | P_{\{w_\alpha\}} = \int d\alpha \langle \varphi | w_\alpha \rangle \langle w_\alpha |$$

cuyas componentes son, en ambos casos, los conjugados complejos de las componentes del ket $|\varphi\rangle$ asociado a ese bra.

- Además, la relación de cierre nos permite simplificar la expresión del producto escalar de dos kets en términos de sus componentes:

$$\langle \varphi | \psi \rangle = \sum_i b_i^* c_i \quad \text{y} \quad \langle \varphi | \psi \rangle = \int d\alpha b^*(\alpha) c(\alpha)$$

Y en una representación dada, las matrices que representan un ket $|\psi\rangle$ y el bra asociado $\langle \psi |$ son conjugadas hermíticas una de la otra (en el sentido matricial).

- Por otro lado, un operador lineal A viene definido respectivamente por

$$A_{ij} = \langle u_i | A | u_j \rangle \quad \text{y} \quad A(\alpha, \alpha') = \langle w_\alpha | A | w_{\alpha'} \rangle$$

Y la matriz del producto de operadores es el producto de las matrices de éstos

$$\langle u_i | AB | u_j \rangle = \sum_k \langle u_i | A | u_k \rangle \langle u_k | B | u_j \rangle$$

- Las representación matricial de las coordenadas del ket $|\psi'\rangle = A|\psi\rangle$ viene dada por

$$c'_i = \langle u_i | \psi' \rangle = \langle u_i | A | \psi \rangle = \sum_j A_{ij} c_j \quad \text{y} \quad c'(\alpha) = \langle w_\alpha | \psi' \rangle = \int d\alpha' A(\alpha, \alpha') c(\alpha')$$

- El número $\langle \varphi | A | \psi \rangle$ se expresa

$$\langle \varphi | A | \psi \rangle = \sum_{i,j} b_i^* A_{ij} c_j \quad \text{y} \quad \langle \varphi | A | \psi \rangle = \iint d\alpha d\alpha' b^*(\alpha) A(\alpha, \alpha') c(\alpha')$$

- Y el adjunto A^t de A se representa matricialmente por

$$(A^t)_{ij} = \langle u_i | A^t | u_j \rangle = \langle u_j | A | u_i \rangle^* = A_{ji}^*$$

y $A^t(\alpha, \alpha') = \langle w_\alpha | A^t | w_{\alpha'} \rangle = \langle w_{\alpha'} | A | w_\alpha \rangle^* = A^*(\alpha', \alpha)$

2.4. Observables

Antes de definir el concepto de *observable*, recordaremos una serie de conceptos matemáticos necesarios para su comprensión, como son los conceptos de autovalor y autovector de un operador; también estudiaremos las características concretas que se dan cuando el operador en cuestión es hermítico.

Cuando el espacio de estados \mathcal{E} es de dimensión finita, siempre es posible formar una base con los autovectores de un operador hermítico, pero si la dimensión es no finita, no necesariamente se extiende el caso. He aquí la utilidad de definir el concepto de observable, como ya veremos más adelante.

2.4.1. Autovalores y autovectores de un operador

Definiciones

Los conceptos que vamos a tratar aquí se definen en torno a la siguiente ecuación:

$$A|\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle$$

Llamamos *autovalores del operador lineal* A a los λ que son solución de ésta, y *autovectores* a los $|\psi\rangle$ asociados a éstos, es decir, a los $|\psi\rangle$ que son solución de la ecuación, cada uno de los cuales irá asociado a un autovalor λ . Llamamos *espectro de* A al conjunto de todos los autovalores de A .

Debe tenerse en cuenta que si $|\psi\rangle$ es un autovector de A asociado al autovalor λ , $\alpha|\psi\rangle$ será también un autovector de A asociado al mismo autovalor, $\forall \alpha \in \mathbb{C}$:

$$A(\alpha|\psi\rangle) = \alpha A|\psi\rangle = \alpha\lambda|\psi\rangle = \lambda(\alpha|\psi\rangle)$$

Con objeto de evitar esta ambigüedad, supondremos los autovectores normalizados, dado que el único caso en que las normas coinciden es el de $e^{i\theta}|\psi\rangle$ y $|\psi\rangle$. Caso que, en mecánica cuántica, no modifica las predicciones obtenidas. Esto se verá posteriormente como una

consecuencia del cuarto postulado.

Por otro lado, un autovalor puede ser degenerado o no degenerado, en función de si sus autovectores asociados son o no linealmente independientes.

Así, decimos que el autovalor λ es *no degenerado* (o *simple*) si el autovector correspondiente al mismo es único salvo producto por escalar. Y decimos que λ es *degenerado*, con *grado* (u *orden*) de *degeneración* g (que puede ser finito o infinito), si a dicho autovalor le corresponden g autovectores linealmente independientes, es decir, $|\psi^i\rangle$ ($i = 1, 2, \dots, g$) tales que:

$$A |\psi^i\rangle = \lambda |\psi^i\rangle$$

(Decir que λ es no degenerado es equivalente a decir que su (grado de) degeneración es $g = 1$.)

En (A.3.1), se prueba que el conjunto de autovectores de A asociados a λ constituye un *espacio vectorial* g -*dimensional*, al que llamamos subespacio asociado al autovalor λ .

También en (A.3.1) puede verse que los autovalores de un operador son las raíces de su *ecuación característica*

$$\text{Det}[\mathcal{A} - \lambda I] = 0$$

donde \mathcal{A} es la matriz $N \times N$ de elementos A_{ij} e I es la matriz unidad, y que dicha ecuación no depende de la representación elegida.

Autovalores y autovectores de un operador hermítico

A partir de ahora trabajaremos con operadores hermíticos (A tal que $A = A^t$). Es por esto que cabe señalar dos características de los operadores de este tipo que serán sumamente útiles a la hora de formar una base con los autovectores de A .

1. *Los autovalores y autovectores de un operador hermítico son reales.*
2. *Dos autovectores, asociados a dos autovalores distintos de un operador hermítico, son ortogonales.*

La prueba de ambas puede verse en (A.3.1).

2.4.2. Observables

Vamos a considerar un operador hermítico A cuyo espectro supondremos discreto por simplicidad, $\{a_n; n = 1, 2, \dots\}$ (más adelante veremos las modificaciones que deben hacerse cuando el espectro, o parte de él, es continuo). El grado de degeneración del autovalor a_n se denotará por g_n , siendo a_n no degenerado si $g_n = 1$. Denotaremos por $|\psi_n^i\rangle$ ($i = 1, 2, \dots, g_n$) a los g_n vectores linealmente independientes y pertenecientes al subespacio \mathcal{E}_n asociado al autovalor a_n :

$$A |\psi_n^i\rangle = a_n |\psi_n^i\rangle; \quad i = 1, 2, \dots, g_n$$

Como vimos en el apartado anterior, por ser A hermítico, dos autovectores asociados a dos autovalores diferentes, serán ortogonales entre sí, por tanto, tenemos ahora que todo vector perteneciente al subespacio \mathcal{E}_n asociado a a_n , es ortogonal a cualquier vector de cualquiera otro subespacio $\mathcal{E}_{n'}$ asociado a $a_{n'} \neq a_n$; por tanto:

$$\langle \psi_n^i | \psi_{n'}^j \rangle = 0 \quad \text{para } n \neq n', \quad i, j \text{ arbitrarios}$$

Por otro lado, podemos tomar los autovectores ortonormales dentro de cada subespacio \mathcal{E}_n , de modo que:

$$\langle \psi_n^i | \psi_n^j \rangle = \delta_{ij}$$

Por tanto, podemos tomar los autovectores $|\psi_n^i\rangle$ de modo que satisfagan la siguiente relación:

$$\langle \psi_n^i | \psi_{n'}^{i'} \rangle = \delta_{nn'} \delta_{ii'}$$

es decir, de modo que formen un sistema ortonormal de autovectores de A .

Por definición, el operador hermítico A es un *observable* si este sistema de vectores ortonormales *forma una base* del espacio de estados. Esto puede expresarse por la relación de cierre:

$$\sum_{n=1}^{\infty} \sum_{i=1}^{g_n} |\psi_n^i\rangle \langle \psi_n^i| = \mathbb{1}$$

Ahora bien, esto puede generalizarse al caso en que sea continuo o tenga una parte continua. De este modo, si el espectro del operador hermítico con el que estemos trabajando, tiene una parte discreta $\{a_n\}$ (con grado de degeneración g_n), y una parte continua $a(\nu)$ (que suponemos no degenerada), se tiene:

$$\begin{aligned} A |\psi_n^i\rangle &= a_n |\psi_n^i\rangle; & n = 1, 2, \dots \\ & & i = 1, 2, \dots, g_n \\ A |\psi_\nu\rangle &= a(\nu) |\psi_\nu\rangle; & \nu_1 < \nu < \nu_2 \end{aligned}$$

Incluyendo también el concepto de ortonormalidad que ya introdujimos para bases continuas, podemos tomar los autovectores de modo que formen una base ortonormal

$$\begin{aligned} \langle \psi_n^i | \psi_{n'}^{i'} \rangle &= \delta_{nn'} \delta_{ii'} \\ \langle \psi_\nu | \psi_{\nu'} \rangle &= \delta(\nu - \nu') \\ \langle \psi_n^i | \psi_\nu \rangle &= 0 \end{aligned}$$

Definición 2.4.1 *Observable*

Bajo estas condiciones, A se dirá observable si este sistema forma una base, es decir, si

$$\sum_n \sum_{i=1}^{g_n} |\psi_n^i\rangle \langle \psi_n^i| + \int_{\nu_1}^{\nu_2} d\nu |\psi_\nu\rangle \langle \psi_\nu| = \mathbb{1}$$

Un ejemplo de observable es el proyector P_ψ , como se muestra (A.3.2).

2.4.3. Conjuntos de observables que conmutan

Empezaremos enunciado algunos teoremas que se dan para operadores que conmutan, cuyas pruebas aparecen en el apéndice (A.3.3).

Teorema 2.1 Si dos operadores A y B conmutan, y si $|\psi\rangle$ es un autovector de A , $B|\psi\rangle$ es también un autovector de A , asociado al mismo autovalor

Además, si el autovalor es no degenerado, $B|\psi\rangle$ y B serán proporcionales (linealmente dependientes), dado que, por ser ambos autovectores de un mismo autovalor no degenerado, han de ser el mismo salvo por un factor de fase global. Y por tanto, $|\psi\rangle$ será también un autovector de B .

Sin embargo, si el autovalor sí es degenerado (llamémoslo a), sólo podemos asegurar la pertenencia del autovector asociado a él, $B|\psi\rangle$, al subespacio de A asociado al mismo, \mathcal{E}_a .

Decimos que un subespacio de estados \mathcal{E}_a es *globalmente invariante* bajo la acción de un operador B , si $\forall |\psi\rangle \in \mathcal{E}_a$ se tiene $B|\psi\rangle \in \mathcal{E}_a$.

Así que podemos reenunciar el teorema (2.1) como sigue:

Teorema' 2.1 *Si dos operadores A y B conmutan, todo subespacio de A asociado a un autovalor es globalmente invariante bajo la acción de B*

Teorema 2.2 *Si dos observables A y B conmutan, y si $|\psi_1\rangle$ y $|\psi_2\rangle$ son dos autovectores de A asociados a autovalores diferentes, el elemento matriz $\langle\psi_1|B|\psi_2\rangle$ es cero.*

Teorema 2.3 *Si dos observables A y B conmutan, se puede construir una base ortonormal del espacio de estados que está asociado simultáneamente a A y B .*

De ahora en adelante, denotaremos por $|u_{n,p}^i\rangle$ a los autovectores comunes de A y B :

$$A|u_{n,p}^i\rangle = a_n|u_{n,p}^i\rangle; \quad B|u_{n,p}^i\rangle = b_p|u_{n,p}^i\rangle;$$

Se cumple también el recíproco del teorema (2.2), es decir: *si existe una base de autovectores comunes a A y B , los dos observables conmutan.*

Esto se prueba en (A.3.3).

Conjuntos Completos de Observables que Conmutan (C.C.O.C.)

Los conjuntos completos⁴ de observables que conmutan nos permiten determinar un autovector concreto a partir de un autovalor de cada uno de los observables. Es por esto que no sólo vamos a dar una definición de ellos, sino que explicaremos también cómo pueden construirse.

Sea A un observable, y sean $|u_n^i\rangle$ autovectores de A que forman una base de \mathcal{E} .

Si ninguno de los autovalores de A es degenerado, todos los subespacios asociados \mathcal{E}_n son unidimensionales y quedan determinados de modo unívoco al especificar el autovalor. Por tanto, existe sólo una base de \mathcal{E} formada por los autovectores de A (salvo producto por escalar).

En este caso, A constituye, por sí mismo, un C.C.O.C.

⁴Este uso de la palabra "completo" es específico de la mecánica cuántica y no debe confundirse con otros conceptos que se denominan del mismo modo.

En cambio, si alguno de los autovalores de A sí es degenerado, la especificación de un autovalor puede no ser suficiente para determinar un vector de la base, dado que puede tener asociados varios autovectores. Puede elegirse una base para cada subespacio \mathcal{E}_n no unidimensional, y la base del observable A no es única.

Para lograr esta unicidad, podemos introducir otro observable B que conmute con A , y construir una base ortonormal de autovectores comunes a A y B . Si conseguimos una base común única (salvo producto por escalar), es decir, una base común en la que la especificación de un par de autovalores $\{a_n, b_p\}$ determine de modo unívoco un autovector de ambos observables, entonces diremos que A y B forman un C.C.O.C.

Nótese que para que A y B constituyan un C.C.O.C. no es necesario que todos los autovalores de B sean no degenerados (es decir, no es necesario que B constituya un C.C.O.C. por sí mismo), sino que basta con que, en cada \mathcal{E}_n (subespacio asociado a cada autovalor a_n de A), los g_n autovalores de B sean distintos.

Del mismo modo que antes, si alguno de los posibles pares de autovalores $\{a_n, b_p\}$ comunes a A y B lleva asociado más de un autovector, A y B no forman un conjunto completo. Podemos entonces añadir un tercer observable C , que conmute tanto con A como con B , y en cada subespacio $\mathcal{E}_{n,p}$ común a A y B elegir una base formada por vectores que son también autovectores de C (en los $\mathcal{E}_{n,p}$ que sean unidimensionales, necesariamente el autovector que lo compone será un autovector de C). Así, como en el caso de dos operadores, si conseguimos una base común única (salvo producto por escalar), es decir, una base común en la que la especificación de una terna de autovalores $\{a_n, b_p, c_r\}$ determine de modo unívoco un autovector común a los tres observables, entonces diremos que A , B , y C forman un C.C.O.C.

Si aun con esto no hubiésemos logrado tener un conjunto completo, podríamos añadir otro observable D mediante un procedimiento análogo, y así sucesivamente hasta llegar a obtener una base única y común a todos ellos, es decir, hasta que los observables formasen un C.C.O.C.

Por tanto, basándonos en todo este procedimiento, podemos concluir la siguiente definición:

Definición 2.4.2 Conjunto Completo de Observable que Conmutan (C.C.O.C.)

Un conjunto de observables A, B, C, \dots es un conjunto completo de observables que conmutan (C.C.O.C.) si existe una única base ortonormal de autovectores comunes (salvo producto por escalar).

Es decir, todos los observables conmutan dos a dos, y la especificación de autovalores (uno de cada observable) determina de modo unívoco el autovector común asociado a ellos.

2.5. Dos ejemplos importantes de representaciones y observables

Recordemos que habíamos definido el espacio de estados $\mathcal{E}_{\mathbf{r}}$ de una partícula (sin espín) de modo que cada función de onda $\psi(\mathbf{r}) \in \mathcal{F}$ se corresponde linealmente con una función de estado (un ket) $|\psi\rangle \in \mathcal{E}_{\mathbf{r}}$, y el producto de dos kets se corresponde con el producto escalar

de las dos funciones asociadas con éstos:

$$\langle \varphi | \psi \rangle = \int d\mathbf{r} \varphi^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})$$

Definiremos en esta sección dos representaciones y dos operadores concretos que tienen particular importancia.

2.5.1. Las representaciones $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ y $\{|\mathbf{p}\rangle\}$

Definición

Ya comentamos dos representaciones cuyos elementos, aun no perteneciendo al espacio de funciones de onda \mathcal{F} , forman una base de él. Éstas son $\{\xi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r})\}$ y $\{v_{\mathbf{p}_0}(\mathbf{r})\}$. Definidas respectivamente como:

$$\xi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) \quad \text{y} \quad v_{\mathbf{p}_0}(\mathbf{r}) = (2\pi\hbar)^{-3/2} e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}_0\mathbf{r}}$$

Ahora nos interesan representaciones del espacio de estados \mathcal{E} , por tanto no vendrán dadas por las funciones de onda, sino por los kets asociados a éstas, que denotaremos $|\mathbf{r}_0\rangle$ y $|\mathbf{p}_0\rangle$ (respectivamente asociados a $\xi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r})$ y $v_{\mathbf{p}_0}(\mathbf{r})$).

Hemos definido por tanto, basándonos en las dos representaciones de \mathcal{F} , $\{\xi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r})\}$ y $\{v_{\mathbf{p}_0}(\mathbf{r})\}$, dos representaciones de \mathcal{E} , $\{|\mathbf{r}_0\rangle\}$ y $\{|\mathbf{p}_0\rangle\}$. Las vamos a estudiar simultáneamente.

Relaciones de ortonormalización y cierre

Mediante la definición que hemos dado del producto escalar en $\mathcal{E}_{\mathbf{r}}$, y la relación de ortonormalización para las funciones de onda, se llega a

$$\langle \mathbf{r}_0 | \mathbf{r}'_0 \rangle = \int d\mathbf{r} \xi_{\mathbf{r}_0}^*(\mathbf{r})\xi_{\mathbf{r}'_0}(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}'_0) \quad \text{y} \quad \langle \mathbf{p}_0 | \mathbf{p}'_0 \rangle = \int d\mathbf{r} v_{\mathbf{p}_0}^*(\mathbf{r})v_{\mathbf{p}'_0}(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{p}_0 - \mathbf{p}'_0)$$

Las bases que hemos dado son por tanto ortonormales. Y el hecho de que sean bases se garantiza mediante las relaciones de cierre:

$$\int d\mathbf{r}_0 |\mathbf{r}_0\rangle \langle \mathbf{r}_0| = \mathbb{1} \quad \text{y} \quad \int d\mathbf{p}_0 |\mathbf{p}_0\rangle \langle \mathbf{p}_0| = \mathbb{1}$$

Componentes de un ket

Sea $|\psi\rangle$ un ket arbitrario. Teniendo en cuenta las relaciones de cierre podemos escribir:

$$|\psi\rangle = \int d\mathbf{r}_0 |\mathbf{r}_0\rangle \langle \mathbf{r}_0 | \psi \rangle \quad \text{y} \quad |\psi\rangle = \int d\mathbf{p}_0 |\mathbf{p}_0\rangle \langle \mathbf{p}_0 | \psi \rangle$$

Los coeficientes $\langle \mathbf{r}_0 | \psi \rangle$ y $\langle \mathbf{p}_0 | \psi \rangle$ vienen dados por:

$$\langle \mathbf{r}_0 | \psi \rangle = \int d\mathbf{r} \xi_{\mathbf{r}_0}^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}_0) \quad \text{y} \quad \langle \mathbf{p}_0 | \psi \rangle = \int d\mathbf{r} v_{\mathbf{p}_0}^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = \bar{\psi}(\mathbf{p}_0)$$

donde $\psi(\mathbf{r})$ es la función de onda que se corresponde con el ket $|\psi\rangle$, y $\bar{\psi}(\mathbf{p})$ es su transformada de Fourier.

A partir de este momento, denotaremos por $|\mathbf{r}\rangle$ y $|\mathbf{p}\rangle$ a los vectores básicos de las dos representaciones con las que estamos trabajando (en vez de $|\mathbf{r}_0\rangle$ y $|\mathbf{p}_0\rangle$), y tendremos por tanto que las componentes de un ket arbitrario $|\psi\rangle$ en las representaciones $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ y $\{|\mathbf{p}\rangle\}$, son respectivamente:

$$\langle\mathbf{r}|\psi\rangle = \psi(\mathbf{r}) \quad \text{y} \quad \langle\mathbf{p}|\psi\rangle = \bar{\psi}(\mathbf{p})$$

Las relaciones de ortonormalización vienen representadas, respectivamente, por:

$$\langle\mathbf{r}|\mathbf{r}'\rangle = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad \text{y} \quad \langle\mathbf{p}|\mathbf{p}'\rangle = \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}')$$

Y las de cierre por:

$$\int d\mathbf{r} |\mathbf{r}\rangle \langle\mathbf{r}| = \mathbb{1} \quad \text{y} \quad \int d\mathbf{p} |\mathbf{p}\rangle \langle\mathbf{p}| = \mathbb{1}$$

El producto escalar de dos vectores

Bajo la notación que hemos establecido, y teniendo en cuenta las igualdades y relaciones que acabamos de ver, podemos reescribir el producto escalar entre $|\psi\rangle$ y $|\varphi\rangle$ del siguiente modo:

$$\langle\varphi|\psi\rangle = \int d\mathbf{r} \varphi^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r} \langle\varphi|\mathbf{r}\rangle \langle\mathbf{r}|\psi\rangle$$

que coincide con lo obtenido si introducimos la relación de cierre entre $\langle\varphi|$ y $|\psi\rangle$.

Paso de la representación $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ a la representación $\{|\mathbf{p}\rangle\}$

Es interesante comentar el cambio de representación entre estas dos bases continuas por su relación con las transformadas de Fourier de las funciones de onda.

Si consideramos un ket $|\psi\rangle$, la representación del mismo en $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ es $\langle\mathbf{r}|\psi\rangle$, y en $\{|\mathbf{p}\rangle\}$ es $\langle\mathbf{p}|\psi\rangle$. Y los elementos de paso son los siguientes:

$$\langle\mathbf{r}|\mathbf{p}\rangle = (2\pi\hbar)^{-3/2} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} = \langle\mathbf{p}|\mathbf{r}\rangle^*$$

Así, podemos expresar el cambio de representación del siguiente modo

$$\langle\mathbf{r}|\psi\rangle = \int d\mathbf{p} \langle\mathbf{r}|\mathbf{p}\rangle \langle\mathbf{p}|\psi\rangle \quad \text{y} \quad \langle\mathbf{p}|\psi\rangle = \int d\mathbf{r} \langle\mathbf{p}|\mathbf{r}\rangle \langle\mathbf{r}|\psi\rangle$$

respectivamente.

Que expresado en términos de la función de onda $\psi(\mathbf{r})$ y de su transformada de Fourier $\bar{\psi}(\mathbf{p})$, quedaría:

$$\psi(\mathbf{r}) = (2\pi\hbar)^{-3/2} \int d\mathbf{p} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} \bar{\psi}(\mathbf{p}) \quad \text{y} \quad \bar{\psi}(\mathbf{p}) = (2\pi\hbar)^{-3/2} \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} \psi(\mathbf{r})$$

Por último, podemos pasar de los elementos matriz $\langle\mathbf{r}'|A|\mathbf{r}\rangle = A(\mathbf{r}', \mathbf{r})$ de un operador A en la representación $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ a los elementos matriz $\langle\mathbf{p}'|A|\mathbf{p}\rangle = A(\mathbf{p}', \mathbf{p})$ del mismo operador en la representación $\{|\mathbf{p}\rangle\}$, teniendo:

$$A(\mathbf{p}', \mathbf{p}) = (2\pi\hbar)^{-3} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' e^{i(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}' - \mathbf{p}'\cdot\mathbf{r})/\hbar} A(\mathbf{r}', \mathbf{r})$$

y una forma análoga para el cálculo de $A(\mathbf{r}', \mathbf{r})$ a partir de $A(\mathbf{p}', \mathbf{p})$.

El procedimiento general que se sigue para un cambio de representación, así como sus justificaciones, aparecen en (A.2.4).

2.5.2. Los operadores \mathbf{R} y \mathbf{P}

Definición

El operador vectorial \mathbf{R} se compone de los tres operadores X , Y , y Z (así como \mathbf{r} representa la terna (x, y, z)), y éstos actúan del siguiente modo:

Siendo $|\psi\rangle$ un ket arbitrario de $\mathcal{E}_{\mathbf{r}}$, y $\langle \mathbf{r} | \psi \rangle = \psi(\mathbf{r}) \equiv \psi(x, y, z)$ su correspondiente función de onda, el ket resultante de la acción de X sobre $|\psi\rangle$, $|\psi'\rangle = X|\psi\rangle$, viene representado en la base $\{|\mathbf{r}\rangle\}$, por la función $\langle \mathbf{r} | \psi' \rangle = \psi'(\mathbf{r}) \equiv \psi'(x, y, z) = x \psi(x, y, z)$.

Aunque el operador X viene caracterizado por el modo en que transforma la función de onda, es un operador que actúa en el espacio de estados $\mathcal{E}_{\mathbf{r}}$.

Podemos así definir las componentes de \mathbf{R} , X , Y , y Z , como sigue:

$$\langle \mathbf{r} | X | \psi \rangle = x \langle \mathbf{r} | \psi \rangle ; \quad \langle \mathbf{r} | Y | \psi \rangle = y \langle \mathbf{r} | \psi \rangle ; \quad \langle \mathbf{r} | Z | \psi \rangle = z \langle \mathbf{r} | \psi \rangle ;$$

La definición de este operador nos aporta una nueva expresión para los elementos matriz:

$$\langle \varphi | X | \psi \rangle = \int d\mathbf{r} \langle \varphi | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | X | \psi \rangle = \int d\mathbf{r} \langle \varphi | \mathbf{r} \rangle x \langle \mathbf{r} | \psi \rangle = \int d\mathbf{r} \varphi^*(\mathbf{r}) x \psi(\mathbf{r})$$

De un modo similar, definimos el operador vectorial \mathbf{P} por sus componentes P_x , P_y , y P_z , cuya acción, en la representación $\{|\mathbf{p}\rangle\}$, viene dada por:

$$\langle \mathbf{p} | P_x | \psi \rangle = p_x \langle \mathbf{p} | \psi \rangle ; \quad \langle \mathbf{p} | P_y | \psi \rangle = p_y \langle \mathbf{p} | \psi \rangle ; \quad \langle \mathbf{p} | P_z | \psi \rangle = p_z \langle \mathbf{p} | \psi \rangle ;$$

donde p_x , p_y , y p_z son los tres subíndices del ket $|\mathbf{p}\rangle$.

- Veamos ahora cómo actúa el operador \mathbf{P} en la representación $\{|\mathbf{r}\rangle\}$.

Por la relación de cierre, y el hecho de que $\langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle = \langle \mathbf{p} | \mathbf{r} \rangle^*$, podemos escribir

$$\langle \mathbf{r} | P_x | \psi \rangle = \int d\mathbf{p} \langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle \langle \mathbf{p} | P_x | \psi \rangle$$

donde aparece la transformada de Fourier $\langle \mathbf{p} | P_x | \psi \rangle = p_x \langle \mathbf{p} | \psi \rangle = p_x \bar{\psi}(\mathbf{p})$, dando lugar a

$$\langle \mathbf{r} | P_x | \psi \rangle = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi(\mathbf{r})$$

y por tanto:

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{P} | \psi \rangle = \frac{\hbar}{i} \Delta \langle \mathbf{r} | \psi \rangle$$

Así que en la representación $\{|\mathbf{r}\rangle\}$, el operador \mathbf{P} y el operador diferencial $\frac{\hbar}{i} \Delta$ aplicado a las funciones de onda coinciden.

Podemos entonces representar el elemento matriz $\langle \varphi | P_x | \psi \rangle$ como sigue:

$$\langle \varphi | P_x | \psi \rangle = \int d\mathbf{r} \varphi^*(\mathbf{r}) x \psi(\mathbf{r}) = \left[\int d\mathbf{r} \psi^*(\mathbf{r}) x \varphi(\mathbf{r}) \right]^* = \langle \psi | X | \varphi \rangle^*$$

- Veamos ahora cómo son los conmutadores entre los operadores en la representación $\{|\mathbf{r}\rangle\}$.

Por lo anterior tenemos, que para todo $|\mathbf{r}\rangle$ y para todo $|\psi\rangle$ se cumple que

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{r} | [X, P_x] | \psi \rangle &= \langle \mathbf{r} | (X P_x - P_x X) | \psi \rangle = x \langle \mathbf{r} | P_x | \psi \rangle - \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \langle \mathbf{r} | X | \psi \rangle = \\ &= \frac{\hbar}{i} x \frac{\partial}{\partial x} \langle \mathbf{r} | \psi \rangle - \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} x \langle \mathbf{r} | \psi \rangle = i\hbar \langle \mathbf{r} | \psi \rangle\end{aligned}$$

Y por tanto puede deducirse que el conmutador $[X, P_x]$ es igual a $i\hbar$.

Análogamente se llega a la misma conclusión para el resto de operadores. Así, para $i, j = 1, 2, 3$, y denotando X, Y, Z , como R_1, R_2, R_3 respectivamente, tenemos las siguientes relaciones de conmutación canónica

$$[R_i, R_j] = 0 ; \quad [P_i, P_j] = 0 ; \quad [R_i, P_j] = i\hbar \delta_{ij} ;$$

R y P son hermíticos

R y **P** serán hermíticos si lo son cada uno de los operadores que constituyen sus componentes.

Veamos entonces, por ejemplo, que X es hermítico, es decir, que $\langle \varphi | X | \psi \rangle = \langle \psi | X | \varphi \rangle^*$:

$$\langle \varphi | X | \psi \rangle = \int d\mathbf{r} \varphi^*(\mathbf{r}) x \psi(\mathbf{r}) = \left[\int d\mathbf{r} \psi^*(\mathbf{r}) x \varphi(\mathbf{r}) \right]^* = \langle \psi | X | \varphi \rangle^*$$

En efecto, X es un operador hermítico, y de modo análogo se ve que Y, Z, P_x, P_y , y P_z son hermíticos. Por tanto, lo son **R** y **P**.

Autovectores de R y P

La acción del operador X sobre el ket $|\mathbf{r}_0\rangle$ viene dada por:

$$\langle \mathbf{r} | X | \mathbf{r}_0 \rangle = x \langle \mathbf{r} | \mathbf{r}_0 \rangle = x \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) = x_0 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) = x_0 \langle \mathbf{r} | \mathbf{r}_0 \rangle$$

Y por ende las componentes del ket $X |\mathbf{r}_0\rangle$ en la representación $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ son las coordenadas del ket $|\mathbf{r}_0\rangle$ multiplicadas por x_0 :

$$X |\mathbf{r}_0\rangle = x_0 |\mathbf{r}_0\rangle$$

Es decir, que los kets $|\mathbf{r}_0\rangle$ son autovalores de X, Y , y Z . Por tanto los kets $|\mathbf{r}\rangle$ son los autovalores comunes a X, Y , y Z ; y podemos reescribir esto en general, sin necesidad de que aparezca subíndice alguno

$$X |\mathbf{r}\rangle = x |\mathbf{r}\rangle ; \quad Y |\mathbf{r}\rangle = y |\mathbf{r}\rangle ; \quad Z |\mathbf{r}\rangle = z |\mathbf{r}\rangle ;$$

De un modo análogo, los kets $|\mathbf{p}\rangle$ son los autovalores comunes a P_x, P_y , y P_z , en la representación $\{|\mathbf{p}\rangle\}$, y sus componentes se escriben

$$P_x |\mathbf{p}\rangle = p_x |\mathbf{p}\rangle ; \quad P_y |\mathbf{p}\rangle = p_y |\mathbf{p}\rangle ; \quad P_z |\mathbf{p}\rangle = p_z |\mathbf{p}\rangle ;$$

R y P son observables

Podemos asegurar que los vectores $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ y $\{|\mathbf{p}\rangle\}$ constituyen bases en $\mathcal{E}_{\mathbf{r}}$, porque ya vimos que cumplen las relaciones de cierre. Por tanto, **R** y **P** son observables.

Capítulo 3

Postulados de la mecánica cuántica

3.1. Descripción de los postulados

Estado del sistema, cantidad física, y medida de ésta

Hemos visto el concepto de estado cuántico de una partícula en un tiempo dado, y también que cada función de onda $\psi(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \psi \rangle \in \mathcal{F}$ se corresponde con un ket $|\psi\rangle \in \mathcal{E}_{\mathbf{r}}$ que caracteriza dicho estado cuántico de la partícula en ese tiempo dado.

Este concepto de estado cuántico puede ser generalizado para cualquier sistema físico. El primer postulado trata la definición de dicho estado.

Primer postulado:

En un tiempo dado t_0 , se define el estado de un sistema físico especificando un ket $|\psi(t_0)\rangle$ perteneciente al espacio de estados \mathcal{E} .

Además, toda combinación lineal de vectores de estado será un vector de estado, por ser \mathcal{E} un espacio vectorial.

El segundo postulado trata la descripción de cantidades físicas.

Segundo postulado:

Toda cantidad física medible \mathcal{A} se describe por un operador A actuando en \mathcal{E} ; este operador es un observable.

Y el tercer postulado localiza los posibles resultados de la medida de esas cantidades físicas.

Tercer postulado:

El único resultado posible de la medida de una cantidad física \mathcal{A} es uno de los autovalores del observable correspondiente A .

Principio de la descomposición espectral

El cuarto postulado se encarga de la predicción probabilística del resultado de una medida.

Supongamos un sistema cuyo estado, en un tiempo dado, se caracteriza por un ket normalizado $|\psi\rangle$; la predicción de la medida de una cantidad física \mathcal{A} asociada al observable A , en ese instante, se llevará a cabo de una forma u otra dependiendo de si el espectro es o no discreto, y en caso de serlo, de si es o no degenerado.

Por este motivo, la aclaración de por qué el cuarto postulado se formula como sigue, puede leerse en el apéndice (B.1.1).

Cuarto postulado: Caso general de un espectro discreto:

Cuando medimos la cantidad física \mathcal{A} en un sistema en el estado normalizado $|\psi\rangle$, la probabilidad $\mathcal{P}(a_n)$ de obtener el autovalor a_n del observable correspondiente A es:

$$\mathcal{P}(a_n) = \sum_{i=1}^{g_n} |\langle u_n^i | \psi \rangle|^2$$

donde g_n es el grado de degeneración de a_n y $\{|u_n^i\rangle\}$ ($i = 1, 2, \dots, g_n$) es un conjunto ortonormal de vectores que forman una base en el subespacio \mathcal{E}_n asociado al autovalor a_n de A .

La probabilidad $\mathcal{P}(a_n)$ es independiente de la base $\{|u_n^i\rangle\}$ del subespacio de estados \mathcal{E}_n que se elija, como se ve en (B.1.1).

Cuarto postulado: Caso de un espectro continuo:

Cuando medimos la cantidad física \mathcal{A} en un sistema en el estado normalizado $|\psi\rangle$, la probabilidad $d\mathcal{P}(a_n)$ de obtener un valor que se encuentre entre α y $\alpha + d\alpha$ es igual a:

$$d\mathcal{P}(\alpha) = |\langle v_\alpha | \psi \rangle|^2 d\alpha$$

donde $|v_\alpha\rangle$ es el autovector correspondiente al autovalor α del observable A asociado a \mathcal{A} .

- El cuarto postulado trae como consecuencia el siguiente hecho:

Un factor de fase global no afecta a las predicciones físicas, es decir: para los kets $|\psi'\rangle = e^{i\theta} |\psi\rangle$, o $|\psi''\rangle = \alpha e^{i\theta} |\psi\rangle$, las predicciones serán exactamente las mismas que para el ket $|\psi\rangle$, $\forall \theta \in \mathbb{R}$, $\alpha \in \mathbb{C}$. Pero las fases relativas a los coeficientes de una combinación lineal sí pueden afectar, esto es: en general, el ket $|\psi'\rangle = \lambda_1 e^{i\theta_1} |\psi_1\rangle + \lambda_2 e^{i\theta_2} |\psi_2\rangle$ no describe el mismo estado físico que el ket $|\psi\rangle = \lambda_1 |\psi_1\rangle + \lambda_2 |\psi_2\rangle$, con $\theta_1, \theta_2 \in \mathbb{R}$, y $\lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{C}$.

La justificación de este hecho aparece en el apéndice (B.1.1).

Reducción del paquete de ondas

El quinto postulado describe el estado del sistema justo después de haber realizado una medida. Igual que en el caso anterior, una aclaración del postulado se encuentra en el apéndice, en (B.1.2).

Quinto postulado:

Si la medida de una cantidad física \mathcal{A} en el sistema en el estado $|\psi\rangle$ da como resultado a_n , el estado del sistema inmediatamente después de medir es la proyección normalizada, $P_n |\psi\rangle$, de $|\psi\rangle$ sobre el subespacio asociado al autovalor a_n , \mathcal{E}_n :

$$|\psi'\rangle = \frac{P_n |\psi\rangle}{\sqrt{\langle \psi | P_n | \psi \rangle}}$$

Evolución temporal de los sistemas

El sexto postulado trata la evolución temporal del sistema, aportando una generalización para la ecuación de Schrödinger:

Sexto postulado:

La evolución temporal del vector de estado $|\psi(t)\rangle$ se rige por la ecuación de Schrödinger:

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = H(t) |\psi(t)\rangle$$

donde $H(t)$ es el observable asociado a la energía total del sistema.

El operador H que interviene se obtiene del clásico Hamiltoniano, y de ahí toma su nombre.

3.1.1. Cuantización

Ahora estudiaremos cómo construir el operador A que describe en mecánica cuántica una cantidad física \mathcal{A} ya definida en mecánica clásica.

Idea principal

Si consideramos un sistema físico compuesto por una partícula (sin espín) sujeta a un potencial escalar, podemos asociar los observables \mathbf{R} y \mathbf{P} con la posición $\mathbf{r}(x, y, z)$ y el momento $\mathbf{p}(p_x, p_y, p_z)$ de la partícula, respectivamente.

Cualquier cantidad física \mathcal{A} relativa a esta partícula se expresa en términos de las variables dinámicas fundamentales \mathbf{r} y \mathbf{p} : $\mathcal{A}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$. Y para obtener el observable correspondiente A podríamos en principio simplemente reemplazar estas variables fundamentales por sus operadores asociados, de modo que $A(t) = \mathcal{A}(\mathbf{R}, \mathbf{P}, t)$.

El problema que nos encontramos en este modo de proceder es que, si bien el producto escalar de las variables en mecánica clásica es conmutativo, el de los operadores, en cuántica, no lo es generalmente, como muestra el conmutador $[R_i, P_j] = i\hbar\delta_{ij}$ ¹. Por tanto, no podemos reemplazar directamente $\mathbf{r} \cdot \mathbf{p}$ por $\mathbf{R} \cdot \mathbf{P}$. Además, ni $\mathbf{R} \cdot \mathbf{P}$ ni $\mathbf{P} \cdot \mathbf{R}$ son hermíticos

$$(\mathbf{R} \cdot \mathbf{P})^t = (XP_x + YP_y + ZP_z)^t = \mathbf{P} \cdot \mathbf{R}$$

En pos de evadir este problema, para aquellas variables clásicas cuyos observables asociados no se comporten del mismo modo que dichas variables, añadiremos reglas de simetrización que nos permitan asociar con éstas un observable que sea ciertamente hermítico. Por ejemplo, para el producto escalar $\mathbf{r} \cdot \mathbf{p}$, definiremos el observable hermítico:

$$\frac{1}{2}(\mathbf{R} \cdot \mathbf{P} + \mathbf{P} \cdot \mathbf{R})$$

1. El hamiltoniano de una partícula en un potencial escalar

Sea $U(\mathbf{r})$ un potencial escalar, y consideremos una partícula (sin espín) de carga q y masa m , situada en el campo eléctrico derivado de dicho potencial. La energía potencial de la partícula es por ende $V(\mathbf{r}) = qU(\mathbf{r})$. La cantidad física \mathcal{H}

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r})$$

es el correspondiente hamiltoniano clásico, donde \mathbf{p} denota el momento de la partícula, y viene dado por

$$\mathbf{p} = m\mathbf{v} = m\frac{d\mathbf{r}}{dt}$$

Como no intervienen productos de operadores no conmutativos, no nos encontramos problema alguno al reemplazar, así que podemos prescindir de reglas de simetrización. Así es que, describimos el operador cuántico H asociado a la cantidad física \mathcal{H} como:

$$H = \frac{\mathbf{P}^2}{2m} + V(\mathbf{R})$$

Consecuentemente, la ecuación de Schrödinger dada en el sexto postulado, queda ahora expresada por

$$i\hbar\frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle = \left[\frac{\mathbf{P}^2}{2m} + V(\mathbf{R}) \right] |\psi(t)\rangle$$

¹Recordemos que para que dos operadores sean conmutativos, su conmutador ha de ser nulo.

2. El hamiltoniano de una partícula en un potencial vectorial

Consideremos un campo electromagnético descrito por los vectores escalar y potencial $U(\mathbf{r}, t)$ y $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$, y una partícula (sin espín) con carga q y masa m situada en dicho campo. La cantidad física \mathcal{H}

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{1}{2m} [\mathbf{p} - q\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)]^2 + qU(\mathbf{r}, t)$$

es el correspondiente hamiltoniano clásico, donde \mathbf{p} denota el momento de la partícula, y viene dado por

$$\mathbf{p} = m \frac{d\mathbf{r}}{dt} + q\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = m\mathbf{v} + q\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$$

Igual que en caso previo, los operadores asociados al reemplazar directamente, no presentan problema alguno. Por tanto, el operador cuántico H asociado a la cantidad física \mathcal{H} queda ahora descrito como:

$$H(t) = \frac{1}{2m} [\mathbf{P} - q\mathbf{A}(\mathbf{R}, t)]^2 + V(\mathbf{R}, t)$$

donde $V(\mathbf{R}, t) = qU(\mathbf{R}, t)$.

Consecuentemente, la ecuación de Schrödinger dada en el sexto postulado, queda ahora expresada por

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \left(\frac{1}{2m} [\mathbf{P} - q\mathbf{A}(\mathbf{R}, t)]^2 + V(\mathbf{R}, t) \right) |\psi(t)\rangle$$

3.2. Medida de los observables

A la hora de aplicar los postulados a un proceso de medida real, nos encontramos con el problema de que hemos considerado el sistema físico independientemente del aparato de medida que se emplee. De ahora en adelante consideraremos sólo medidas ideales.

Debe tenerse también en cuenta que la existencia de observables cuyo espectro es continuo puede dificultar las predicciones físicas basadas en el tercer postulado.

Veamos entonces cuál es el valor esperado para un observable en un estado dado, y cuán dispersos se espera que estén los valores.

3.2.1. Valores medios y desviación cuadrática media

Las predicciones deducidas del cuarto postulado se expresan en términos de probabilidades. Es por esto, que para obtener una prueba empírica de los resultados teóricos, habríamos de repetir el proceso de medición de una cantidad física, en infinitos sistemas que se encuentren todos en el mismo estado cuántico. Obviamente, en la práctica sólo podemos medir una cantidad finita de veces, y es por esto que se precisa de métodos estadísticos para interpretar los resultados de esas medidas.

Vamos a definir el valor medio de un observable², que tiende a la probabilidad \mathcal{P} cuando el número de medidas realizadas N tiende al infinito.

El *valor medio del observable* A en el estado $|\psi\rangle$, que denotaremos por $\langle A \rangle_\psi$, o simplemente $\langle A \rangle$, se define como la media de los resultados obtenidos al realizar un gran número de medidas N en sistemas que se encuentran todos en el mismo estado $|\psi\rangle$. Cuando fijamos $|\psi\rangle$, las probabilidades de encontrar todos los posibles resultados son conocidas, y por tanto el valor medio $\langle A \rangle_\psi$ puede predecirse. De hecho, si $|\psi\rangle$ está normalizado, $\langle A \rangle_\psi$ viene dado por la fórmula:

$$\langle A \rangle_\psi = \langle \psi | A | \psi \rangle$$

cuya prueba se encuentra en el apéndice (B.2.1)

El valor medio $\langle A \rangle_\psi$ nos aporta información acerca de los valores obtenidos mayoritariamente al medir A , cuando el sistema se encuentra en el estado $|\psi\rangle$, pero no nos indica nada acerca de cuánto distan unos resultados de otros. Para un sistema que se encuentra en el estado $|\psi\rangle$, casi todos los valores que podemos obtener cuando medimos A se encuentran en un intervalo, que obviamente contiene a $\langle A \rangle$, y que, cuanto menor es, más garantiza la proximidad al valor medio de la mayor parte de los valores obtenidos.

Para caracterizar esta dispersión, primero positivizamos todas estas desviaciones para que no se cancelen cuando sean simétricas, elevando al cuadrado las diferencias entre cada valor obtenido y $\langle A \rangle$, y calculamos el promedio de estos cuadrados, $(\Delta A)^2 = \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle$. Entonces definimos la *desviación cuadrática media* como:

$$\Delta A = \sqrt{\langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle} = \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2}$$

A partir de la definición de la desviación cuadrática media puede deducirse el principio de incertidumbre de Heisenberg para los operadores \mathbf{R} y \mathbf{P} , dado que tras un procedimiento que aparece detallado en (B.2.2), se concluye que

$$\Delta X \cdot \Delta P_x \geq \hbar/2 ; \quad \Delta Y \cdot \Delta P_y \geq \hbar/2 ; \quad \Delta Z \cdot \Delta P_z \geq \hbar/2 ;$$

3.2.2. Compatibilidad de observables

Sean A y B dos observables cuyos espectros supondremos discretos. Ya vimos que si A y B conmutan, $[A, B] = 0$, existe una base $\{|a_n, b_p, i\rangle\}$ del espacio de estados compuesta por los autovectores comunes a A y B (de hecho, si fuese única, A y B conformarían un C.C.O.C.). Es decir, A y B pueden determinarse simultáneamente.

Definición 3.2.1 *Observables compatibles*

Dos observables A y B se dicen compatibles si pueden medirse simultáneamente, es decir, si conmutan.

En caso de que no conmuten, se dirán incompatibles.

²Nos referimos con “observable” tanto a la cantidad física como a su operador asociado

Si dos observables son compatibles, las predicciones físicas son independientes del orden en que se realicen las medidas, es decir, la probabilidad de obtener a_n seguido de b_p coincide con la de obtener b_p seguido de a_n

$$\mathcal{P}(a_n, b_p) = \mathcal{P}(b_p, a_n) = \sum_i |c_{n,p,i}|^2 = \sum_i |\langle a_n, b_p, i | \psi \rangle|^2$$

dando como resultado que el estado del sistema inmediatamente después de las dos medidas sea:

$$|\psi''_{n,p}\rangle = |\varphi''_{n,p}\rangle = \frac{1}{\sqrt{\sum_i |c_{n,p,i}|^2}} \sum_i c_{n,p,i} |a_n, p_n, i\rangle$$

Como ya dijimos, cualquier otra medida que se realice sin dar tiempo a que el sistema evolucione, aportará los mismos resultados.

El hecho de que el orden de medida sea indiferente nos permite concebir la simultaneidad en las medidas de A y B , pudiendo generalizar los postulados cuarto y quinto para medidas simultáneas.

Por otro lado, si dos observables son incompatibles, la segunda medida provoca la pérdida de la primera, en tanto que el autovector asociado a la primera medida, es un autovector de ése observable pero no tiene por qué ser un autovector del observable que medimos en segundo lugar. Por tanto dos observables incompatibles no pueden ser medidos simultáneamente.

Recordemos que si medimos un observable A (cuyo espectro suponemos discreto) en un sistema que se encuentre en el estado $|\psi\rangle$, para que dicha medida caracterizase el estado del sistema tras realizarla, era necesario que el autovalor a_n obtenido en la medida fuese no degenerado.

Del mismo modo, si medimos simultáneamente dos observables compatibles A y B , para que el resultado nos asegure cuál será el estado del sistema tras la medida, será necesario que el autovector asociado al autovalor (a_n, b_p) obtenido sea único (que (a_n, b_p) sea no degenerado). Esto ocurre cuando la base ortonormal de autovectores comunes de A y B es única, es decir, cuando A y B constituyen un C.C.O.C.

Podemos por esto afirmar que, para que el resultado de una medida determine de modo unívoco el estado en que se encuentra el sistema inmediatamente después de hacerla, es necesario que los observables que se miden conformen un conjunto completo de observables que conmutan (C.C.O.C.). Por tanto, la preparación del sistema en un estado bien definido radica en la construcción de un C.C.O.C., que ya vimos cómo llevar a cabo.

3.3. Aplicaciones físicas de la ecuación de Schrödinger

La ecuación de Schrödinger juega un papel fundamental en la mecánica cuántica, dado que, de acuerdo al sexto postulado, es la ecuación que rige la evolución temporal del sistema físico. En esta sección estudiaremos sus propiedades principales.

Determinismo en la evolución de sistemas físicos y principio de superposición

De acuerdo con la ecuación de Schrödinger

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = H(t) |\psi(t)\rangle$$

dado el estado inicial $|\psi(t_0)\rangle$ del sistema, el estado $|\psi(t)\rangle$ en un momento posterior t está determinado (por ser dicha ecuación de primer orden en t). La indeterminación aparece únicamente cuando se realiza una medida, puesto que, por el quinto postulado, el vector de estado entonces se somete a una modificación impredecible. Pero entre dos medidas, el vector de estado se encuentra en un ambiente perfectamente determinístico.

Además, por ser la ecuación de Schrödinger lineal y homogénea, sus soluciones estarán linealmente superpuestas.

Conservación de la probabilidad

- *La norma del vector de estado se conserva*

El hecho de que el operador de Hamilton $H(t)$ que aparece en la ecuación de Schrödinger sea hermítico, implica que el cuadrado de la norma del vector de estado, $\langle \psi(t) | \psi(t) \rangle$, es independiente del tiempo. La prueba aparece en (B.3.1).

- *Conservación local de la probabilidad*

Si consideramos el caso de un sistema físico compuesto por una única partícula (sin espín), con $\psi(\mathbf{r}, t)$ normalizado, $\rho(\mathbf{r}, t) = |\psi(\mathbf{r}, t)|^2$ es una densidad de probabilidad, es decir: la probabilidad $d\mathcal{P}(\mathbf{r}, t)$ de encontrar, en un momento t , la partícula en un volumen infinitesimal $d\mathbf{r}$ localizado en el punto \mathbf{r} es igual a $d\mathcal{P}(\mathbf{r}, t) = \rho(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}$.

Aunque ya vimos que la integral de $\rho(\mathbf{r}, t)$ sobre todo el espacio se mantiene constante para todos los valores del tiempo (e igual a 1 si ψ está normalizada), esto no significa que $\rho(\mathbf{r}, t)$ deba ser independiente de t en todo punto \mathbf{r} . De hecho, $\rho(\mathbf{r}, t)$ depende generalmente del tiempo, y puede variar dentro del sistema a lo largo de t . Sólo podemos asegurar la conservación de su suma total (la integral en todo el espacio).

Evolución temporal del valor medio de un observable

Sea A un observable. Si el estado $|\psi(t)\rangle$ del sistema está normalizado, el valor medio del observable A en el instante t es igual a:

$$\langle A \rangle (t) = \langle \psi(t) | A | \psi(t) \rangle$$

A partir de la ecuación de Schrödinger podemos obtener la evolución temporal de $\langle A \rangle (t)$, que vendrá dada por la ecuación

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [A, H(t)] \rangle + \left\langle \frac{\partial A}{\partial t} \right\rangle$$

cuya deducción se detalla en (B.3.2).

El segundo sumando será o no nulo dependiendo de si el observable A depende o no explícitamente del tiempo.

Cabe comentar que existe un caso límite que concilia la mecánica cuántica con la clásica. Éste es el caso en que el paquete de ondas está tan localizado que basta con estudiar el comportamiento de su centro. Entonces, las ecuaciones de la mecánica cuántica pueden deducirse de la ecuación de Schrödinger.

3.3.1. El caso de los sistemas conservativos

Definición 3.3.1 Sistema físico conservativo

Decimos que un sistema físico es conservativo si su hamiltoniano no depende explícitamente del tiempo. En este caso, la energía es una constantes de movimiento.

Vamos ahora a estudiar cuáles son las propiedades características de los sistemas conservativos en mecánica cuántica.

Solución de la ecuación de Schrödinger

Consideremos un sistema conservativo, y sea $H|\varphi_{n,\tau}\rangle = E_n|\varphi_{n,\tau}\rangle$ la ecuación de autovalores de H (cuyo espectro suponemos discreto inicialmente). Por ser el sistema conservativo, H no depende explícitamente del tiempo, y por tanto tampoco lo harán E_n ni el autovector $|\varphi_{n,\tau}\rangle$.

Ahora, para E_n y $|\varphi_{n,\tau}\rangle$ dados, vamos a resolver la ecuación de Schrödinger, esto es, determinar la evolución en el tiempo de cualquier estado.

Por ser H un observable, sabemos que los $|\varphi_{n,\tau}\rangle$ forman una base, así que es siempre posible, para todo valor de t , expresar cualquier estado $|\psi(t)\rangle$ del sistema en términos de los $|\varphi_{n,\tau}\rangle$

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{n,\tau} c_{n,\tau}(t) |\varphi_{n,\tau}\rangle \quad \text{con} \quad c_{n,\tau}(t) = \langle \varphi_{n,\tau} | \psi(t) \rangle$$

donde τ caracteriza el autovector cuando el autovalor es degenerado.

Como los $|\varphi_{n,\tau}\rangle$ no dependen de t , toda la dependencia del tiempo que tiene $|\psi(t)\rangle$ está contenida dentro de los $c_{n,\tau}(t)$. Para calcular los $c_{n,\tau}(t)$, proyectamos la ecuación de Schrödinger sobre cada uno de los estados $|\varphi_{n,\tau}\rangle$. Esto nos lleva a

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle \varphi_{n,\tau} | \psi(t) \rangle = \langle \varphi_{n,\tau} | H | \psi(t) \rangle$$

Y teniendo en cuenta que $\langle \varphi_{n,\tau} | H = E_n \langle \varphi_{n,\tau} |$ por ser H hermítico, podemos reescribir la proyección de la ecuación de Schrödinger como

$$i\hbar \frac{d}{dt} c_{n,\tau}(t) = E_n c_{n,\tau}(t)$$

Que es una ecuación diferencial de variables separables, y por tanto puede fácilmente resolverse, obteniendo

$$c_{n,\tau}(t) = c_{n,\tau}(t_0) e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar}$$

donde t_0 representa el instante inicial.

Por tanto, dado $|\psi(t_0)\rangle$, la solución de la ecuación de Schrödinger viene dada por:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{n,\tau} c_{n,\tau}(t_0) e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar} |\varphi_{n,\tau}\rangle$$

donde $c_{n,\tau}(t_0)$ viene dada por la fórmula habitual, $c_{n,\tau}(t_0) = \langle \varphi_{n,\tau} | \psi_{t_0} \rangle$, y E_n es el autovalor de H asociado al estado $|\varphi_{n,\tau}\rangle$.

Análogamente, en el caso en que el espectro de H es continuo, la solución viene dada por:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{\tau} \int dE c_{\tau}(E, t_0) e^{-iE(t-t_0)/\hbar} |\varphi_{E,\tau}\rangle$$

Estados estacionarios

Definición 3.3.2 Estado estacionario

Llamamos estados estacionarios a aquellos estados del sistema que son autoestados del observable hamiltoniano H .

Supongamos que el propio $|\psi(t_0)\rangle$ es un autoestado de H , y por tanto está asociado a algún autovalor E_n , forzando que n sea fijo. La expresión de $|\psi(t_0)\rangle$ queda entonces expresada como una suma que tiene como único subíndice τ

$$|\psi(t_0)\rangle = \sum_{\tau} c_{n,\tau}(t_0) |\varphi_{n,\tau}\rangle$$

y que contiene autoestados de H asociados al mismo autovalor E_n .

La solución a la ecuación de Schrödinger pasa por tanto a ser:

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle &= \sum_{\tau} c_{n,\tau}(t_0) e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar} |\varphi_{n,\tau}\rangle = \\ &= e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar} \sum_{\tau} c_{n,\tau}(t_0) |\varphi_{n,\tau}\rangle = e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar} |\psi(t_0)\rangle \end{aligned}$$

que muestra que ahora $|\psi(t)\rangle$ y $|\psi(t_0)\rangle$ difieren sólo en el factor de fase global $e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar}$, y son por ende físicamente indistinguibles.

Podemos decir entonces que todas las propiedades físicas de un sistema que se encuentre en un autoestado de H no varían en el tiempo, y es por esto que llamamos *estados estacionarios* a los autoestados de H .

Es también interesante ver cómo aparece en mecánica cuántica la conservación de la energía en un sistema conservativo. Supongamos que, en el instante t_0 , medimos una energía de estas características y encontramos, por ejemplo, E_k . Inmediatamente después de medir, el sistema está en un autoestado de H , asociado a un autovalor de E_k , por el postulado de la reducción del paquete de ondas (quinto postulado). Acabamos de ver que los autoestados de H son estados estacionarios. Por tanto, el estado del sistema no involucrará más que la primera medida, y permanecerá siempre en un autoestado de H asociado a un autovalor de E_k . Se sigue por ende que, una segunda medida de la energía del sistema, en cualquier instante posterior t , siempre nos llevará al mismo resultado que le primera.

Constantes de movimiento

Definición 3.3.3 Constante de movimiento

Por definición, una constante de movimiento es un observable A que no depende explícitamente del tiempo y que conmuta con H .

Por tanto, para un sistema conservativo, H será en sí mismo una constante de movimiento.

Vamos a desarrollar ahora algunas propiedades importantes que poseen las constantes de movimiento.

1. Recordemos la fórmula general de la evolución de valor medio a lo largo del tiempo

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [A, H(t)] \rangle + \left\langle \frac{\partial A}{\partial t} \right\rangle$$

Como A es independiente del tiempo y conmuta con H , su derivada respecto de t será nula, así como el conmutador $[A, H]$, y por tanto podemos reescribir la fórmula precedente como:

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle = \frac{d}{dt} \langle \psi(t) | A | \psi(t) \rangle = 0$$

Podemos concluir de esto que, cualquiera que sea el estado $|\psi(t)\rangle$ del sistema físico, el valor medio de A en dicho estado no depende del tiempo. Es decir, $\langle A \rangle$ es una constante de movimiento.

2. Como A y H son dos observables que conmutan, podemos siempre encontrar un sistema de autovectores comunes, que denotaremos por $\{|\varphi_{n,p,\tau}\rangle\}$:

$$H |\varphi_{n,p,\tau}\rangle = E_n |\varphi_{n,p,\tau}\rangle$$

$$A |\varphi_{n,p,\tau}\rangle = a_p |\varphi_{n,p,\tau}\rangle$$

Supondremos por simplicidad que los espectros de H y A son ambos discretos. El subíndice τ fija los autovalores de los observables que forman un C.C.O.C. con H y A . Como los estados $|\varphi_{n,p,\tau}\rangle$ son autoestados de H , son estados estacionarios. Así, si el sistema está en el estado $|\varphi_{n,p,\tau}\rangle$ en el instante inicial, permanecerá en dicho estado indefinidamente (dentro de un factor de fase global). Pero el estado $|\varphi_{n,p,\tau}\rangle$ es también un autoestado de A .

Concluimos de esto que, cuando A es una constante de movimiento, existen estados estacionarios del sistema físico (los estados $|\varphi_{n,p,\tau}\rangle$) que se mantienen, para todo t , como autoestados de A asociados al mismo autovalor (a_p).

3. Finalmente, veamos que para un estado arbitrario $|\psi(t)\rangle$, la probabilidad de encontrar el autovalor a_p , cuando se mide la constante de movimiento A , es independiente del tiempo.

$|\psi(t_0)\rangle$ puede siempre escribirse en términos de la base $\{|\varphi_{n,p,\tau}\rangle\}$ que hemos introducido:

$$|\psi(t_0)\rangle = \sum_{n,p,\tau} c_{n,p,\tau}(t_0) |\varphi_{n,p,\tau}\rangle$$

de lo que podemos deducir:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{n,p,\tau} c_{n,p,\tau}(t) |\varphi_{n,p,\tau}\rangle \quad \text{con} \quad c_{n,p,\tau}(t) = c_{n,p,\tau}(t_0) e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar}$$

De acuerdo con el postulado de la descomposición del espectro (cuarto postulado), la probabilidad $\mathcal{P}(a_p, t_0)$ de encontrar a_p cuando medimos A en el instante t_0 , sobre el sistema en el estado $|\psi(t_0)\rangle$, es igual a:

$$\mathcal{P}(a_p, t_0) = \sum_{n,\tau} |c_{n,p,\tau}(t_0)|^2$$

Y como el cuadrado de la norma de $c_{n,p,\tau}(t)$ coincide con el de la norma de $c_{n,p,\tau}(t_0)$, podemos afirmar que Análogamente:

$$\mathcal{P}(a_p, t) = \sum_{n,\tau} |c_{n,p,\tau}(t)|^2 = \sum_{n,\tau} |c_{n,p,\tau}(t_0)|^2 = \mathcal{P}(a_p, t_0)$$

que prueba la propiedad que habíamos establecido.

Capítulo 4

Resolución de algunos problemas concretos

Vamos a centrarnos en este capítulo en el estudio de dos problemas concretos como aplicación de algunos de los conceptos que introdujimos en los capítulos anteriores. Antes de ello conciliaremos las dos expresiones que hemos visto de la ecuación de Schrödinger: la que se dio en el primer capítulo en términos de la función de onda, y la que proporciona el sexto postulado en términos de la función de estado.

Recordemos que estas expresiones eran, respectivamente:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\mathbf{r}, t) + V(\mathbf{r}, t) \psi(\mathbf{r}, t)$$

donde Δ es el operador laplaciano $\partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$. Y

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = H(t) |\psi(t)\rangle$$

donde $H(t)$ es el observable asociado a la energía total del sistema, que se obtiene del hamiltoniano del mismo.

Vamos primero a conciliar ambas expresiones: teniendo en cuenta que la primera viene dada en términos de la función de onda, y la segunda lo hace en términos de la función de estado, probaremos que son equivalentes.

Como el hamiltoniano en términos de las variables dinámicas fundamentales, \mathbf{r} y \mathbf{p} , es $H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r})$, el observable correspondiente a éste vendrá dado en términos de los observables \mathbf{R} y \mathbf{P} , y será: $H(\mathbf{R}, \mathbf{P}) = \frac{\mathbf{P}^2}{2m} + V(\mathbf{R})$. Por tanto, tendremos:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = \left(\frac{\mathbf{P}^2}{2m} + V(\mathbf{R}) \right) |\psi\rangle$$

(en este proceso, por comodidad, nos referiremos a $|\psi(t)\rangle$ como $|\psi\rangle$) de lo que se sigue:

$$\langle \mathbf{r} | i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = \langle \mathbf{r} | \left(\frac{\mathbf{P}^2}{2m} + V(\mathbf{R}) \right) |\psi\rangle$$

$\langle \mathbf{r} |$ es independiente de t , así que podemos escribir $\langle \mathbf{r} | i\hbar \frac{d}{dt} |\psi\rangle = i\hbar \frac{d}{dt} \langle \mathbf{r} | \psi\rangle$, y como $\langle \mathbf{r} | \psi\rangle = \psi(\mathbf{r}, t)$, tenemos:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = \langle \mathbf{r} | \left(\frac{\mathbf{P}^2}{2m} + V(\mathbf{R}) \right) |\psi\rangle = \langle \mathbf{r} | \frac{\mathbf{P}^2}{2m} |\psi\rangle + \langle \mathbf{r} | V(\mathbf{R}) |\psi\rangle$$

Nos centramos primero en el sumando $\langle \mathbf{r} | V(\mathbf{R}) | \psi \rangle$:

$$\langle \mathbf{r} | V((X, Y, Z)) | \psi \rangle = V((x, y, z)) \langle \mathbf{r} | \psi \rangle = V((x, y, z)) \psi(\mathbf{r}, t) = V(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}, t)$$

Nos centramos ahora en el otro sumando, $\langle \mathbf{r} | \frac{\mathbf{P}^2}{2m} | \psi \rangle$:

$$\langle \mathbf{r} | \frac{\mathbf{P}^2}{2m} | \psi \rangle = \frac{1}{2m} \langle \mathbf{r} | \mathbf{P}^2 | \psi \rangle = \frac{1}{2m} (\langle \mathbf{r} | P_x^2 | \psi \rangle + \langle \mathbf{r} | P_y^2 | \psi \rangle + \langle \mathbf{r} | P_z^2 | \psi \rangle)$$

Sabemos que:

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} \quad \text{y} \quad \langle \mathbf{p} | \psi \rangle = \bar{\psi}(\mathbf{p})$$

Con lo que:

$$\langle \mathbf{r} | P_x^2 | \psi \rangle = \int d\mathbf{p} \langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle \langle \mathbf{p} | P_x^2 | \psi \rangle = \int d\mathbf{p} \langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle \langle \mathbf{p} | \psi \rangle p_x^2 = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int d\mathbf{p} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} p_x^2 \bar{\psi}(\mathbf{p})$$

Y fijémonos en lo siguiente:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} \left(e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} \right) &= \frac{\partial}{\partial x} \left(e^{i(p_x x + p_y y + p_z z)} \right) = \frac{i}{\hbar} p_x e^{i(p_x x + p_y y + p_z z)} = \frac{i}{\hbar} p_x e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} \\ \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} \right) &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{i}{\hbar} p_x e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} \right) = \frac{i}{\hbar} p_x \frac{\partial}{\partial x} \left(e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} \right) = \left(\frac{i}{\hbar} p_x \right)^2 e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} = -\frac{p_x^2}{\hbar^2} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} \end{aligned}$$

Por tanto:

$$e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} p_x^2 = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} \right)$$

Así que tenemos:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r} | P_x^2 | \psi \rangle &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int d\mathbf{p} \left(-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} \right) \right) \bar{\psi}(\mathbf{p}) = \\ &= -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int d\mathbf{p} \left(e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} \right) \bar{\psi}(\mathbf{p}) = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(\mathbf{r}, t) \end{aligned}$$

Razonando de modo análogo para P_y y P_z , llegamos a:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r} | \frac{\mathbf{P}^2}{2m} | \psi \rangle &= \frac{1}{2m} \left(-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(\mathbf{r}, t) + -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial y^2} \psi(\mathbf{r}, t) + -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial z^2} \psi(\mathbf{r}, t) \right) = \\ &= \frac{-\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(\mathbf{r}, t) = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\mathbf{r}, t) \end{aligned}$$

Y por tanto, nuestra igualdad inicial queda del siguiente modo:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\mathbf{r}, t) + V(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}, t)$$

De este modo, hemos escrito el sexto postulado usando la representación de posiciones, obteniendo así la ecuación que verifica la función de onda $\psi(\mathbf{r}, t)$.

4.1. Problema 1: Partícula en una caja monodimensional

Consideremos una partícula de masa m dentro de una caja de potencial monodimensional:

$$V(x) = 0 \quad \text{si } 0 \leq x \leq a, \quad V(x) = \infty \quad \text{en otro caso}$$

La partícula se encontrará entre la posición $x = 0$ y la posición $x = a$.

La función de onda de dicha partícula vendrá dada como la solución de la ecuación de Schrödinger

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

Y sólo tiene sentido hablar de este resultado cuando $V(x)$ es finito, es decir:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, t) \quad \text{con } 0 \leq x \leq a$$

Vamos a centrarnos en el estudio de los estados estacionarios, los estados propios del hamiltoniano, que vendrán determinados por la ecuación $H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$ Así que dicha ecuación es la que nos interesa resolver:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = E\psi(x) \quad \text{con } 0 \leq x \leq a$$

Hemos reducido por tanto nuestro problema a la resolución del siguiente problema de contorno:

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + k^2 \psi(x) &= 0 \\ \psi(0) &= 0 \\ \psi(a) &= 0 \end{aligned}$$

donde $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \geq 0$. Las condiciones de contorno quedan definidas así al imponer continuidad en la función de onda.

Las soluciones de esta EDO vienen dadas por:

$$\psi(x) = A \operatorname{sen}(kx) + B \operatorname{cos}(kx)$$

Así que, en nuestro caso, la función que define el estado de la partícula será de la forma:

$$\psi(x) = A \operatorname{sen} \left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} x \right) + B \operatorname{cos} \left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} x \right)$$

Resolvemos:

$$\psi(0) = B \implies B = 0 \implies \psi(a) = A \operatorname{sen} \left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} a \right) \implies A \operatorname{sen} \left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} a \right) = 0$$

Y no puede ser $A = 0$, dado que la función de onda no puede ser nula (no tendría sentido puesto que si la partícula existe, ha de encontrarse en algún estado), por tanto, como $A \neq 0$, tenemos:

$$\operatorname{sen} \left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} a \right) = 0$$

Entonces:

$$\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}a = n\pi \implies \frac{2mE}{\hbar^2} = \frac{n^2\pi^2}{a^2} \implies E_n = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{a^2 2m} \quad \text{con } n \in \mathbb{N}$$

Además:

$$\sqrt{\frac{2mE_n}{\hbar^2}} = \frac{n\pi}{a} \implies \sqrt{\frac{2mE_n}{\hbar^2}}x = \frac{n\pi}{a}x$$

Por tanto, el estado de la partícula viene definido por la sucesión:

$$\psi_n(x) = A \operatorname{sen} \left(\frac{n\pi}{a}x \right) \quad \text{con } n \in \mathbb{N}$$

Nótese que n ha de ser no nulo, puesto que no tendría sentido hablar de una función de onda nula.

Tengamos ahora en cuenta que $|\psi_n|^2$ representa la probabilidad de que la partícula se encuentre en el estado ψ_n , y por ende, ha de cumplirse la siguiente igualdad:

$$\int_0^a dx |\psi_n|^2 = \int_0^a dx \psi_n^*(x)\psi_n(x) = 1 \implies \int_0^a dx |A|^2 \operatorname{sen}^2 \left(\frac{n\pi}{a}x \right) = 1$$

Resolviendo la integral, obtenemos la condición para A :

$$\int_0^a dx |A|^2 \operatorname{sen}^2 \left(\frac{n\pi}{a}x \right) = |A|^2 \frac{a}{2} \implies |A|^2 = \frac{2}{a} \implies |A| = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

Por simplicidad, nos quedaremos con la solución real de A , teniendo de este modo que la función de onda de la partícula es finalmente:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \operatorname{sen} \left(\frac{n\pi}{a}x \right) \quad \text{con } 0 \leq x \leq a, n \in \mathbb{N}$$

Vamos ahora a comprobar que dicha función de onda cumple la condición de ortonormalidad: Sean ψ_{n_1} y ψ_{n_2} dos autoestados, asociados respectivamente a n_1 y n_2 , es decir, a los autovalores

$$E_{n_1} = \frac{n_1^2\pi^2\hbar^2}{a^2 2m} \quad \text{y} \quad E_{n_2} = \frac{n_2^2\pi^2\hbar^2}{a^2 2m}$$

con $n_1, n_2 \in \mathbb{N}$. Entonces su producto debe ser nulo:

$$\begin{aligned} \langle \psi_{n_1} | \psi_{n_2} \rangle &= \int_0^a dx \psi_{n_1}^*(x)\psi_{n_2}(x) = \int_0^a dx \frac{2}{a} \operatorname{sen} \left(\frac{n_1\pi}{a}x \right) \operatorname{sen} \left(\frac{n_2\pi}{a}x \right) = \\ &= \frac{1}{\pi} \left[\frac{1}{n_1 - n_2} \operatorname{sen}(\pi(n_1 - n_2)) - \frac{1}{n_1 + n_2} \operatorname{sen}(\pi(n_1 + n_2)) \right] = 0 \end{aligned}$$

Hemos comprobado por tanto que la función de onda de la partícula está bien definida, y viene dada por:

$$\psi_n = \sqrt{\frac{2}{a}} \operatorname{sen} \left(\frac{n\pi}{a}x \right)$$

Realicemos algunas predicciones simples.

- *Calculamos la probabilidad de que la partícula se encuentre en la mitad derecha de la caja:*

$$\begin{aligned} \int_{a/2}^a dx |\psi_n(x)|^2 &= \int_{a/2}^a dx \frac{2}{a} \text{sen}^2 \left(\frac{n\pi}{a} x \right) = \\ &= \frac{1}{a} \left[a - \frac{a}{2} - \frac{a}{2n\pi} \text{sen} \left(\frac{2n\pi}{a} a \right) + \frac{a}{2n\pi} \text{sen} \left(\frac{2n\pi}{a} \frac{a}{2} \right) \right] = \\ &= \frac{1}{a} \left[\frac{a}{2} - \frac{a}{2n\pi} \text{sen}(2n\pi) + \frac{a}{2n\pi} \text{sen}(n\pi) \right] = \frac{1}{a} \left[\frac{a}{2} \right] = \frac{1}{2} \end{aligned}$$

De este resultado podemos deducir que es equiprobable encontrar la partícula a uno u otro lados del punto medio de la caja de potencial.

- *Calculamos la probabilidad de que la partícula se encuentre en el tercio central de la caja si está descrita por la función del estado fundamental:*

El estado fundamental es el correspondiente al menor valor de la energía, y en este caso la energía hemos visto que viene definida por $E_n = \left(\frac{n\pi\hbar}{a} \right)^2 \frac{1}{2m}$, con $n \in \mathbb{N}$, por tanto la energía crece para n , así que alcanzará su mínimo en: $\min \{n : n \in \mathbb{N}\} = 1$; es decir, el estado fundamental será: $\psi_1 = \sqrt{\frac{2}{a}} \text{sen} \left(\frac{\pi}{a} x \right)$. El cálculo de dicha probabilidad será, por ende:

$$\begin{aligned} \int_{a/3}^{2a/3} dx |\psi_1(x)|^2 &= \int_{a/3}^{2a/3} dx \frac{2}{a} \text{sen}^2 \left(\frac{\pi}{a} x \right) = \\ &= \frac{1}{a} \left[\frac{2a}{3} - \frac{a}{3} - \frac{a}{2\pi} \text{sen} \left(\frac{2\pi}{a} \frac{2a}{3} \right) + \frac{a}{2\pi} \text{sen} \left(\frac{2\pi}{a} \frac{a}{3} \right) \right] = \\ &= \frac{1}{a} \left[\frac{a}{3} - \frac{a}{2\pi} \text{sen} \left(\frac{4\pi}{3} \right) + \frac{a}{2\pi} \text{sen} \left(\frac{2\pi}{3} \right) \right] = \frac{1}{3} + \frac{\sqrt{3}}{2\pi} > \frac{1}{3} \end{aligned}$$

De este resultado podemos deducir que la probabilidad de encontrar la partícula en el tercio central de la caja de potencial es mayor que la de encontrarla en uno de los otros dos tercios.

- *Calculamos el valor medio para el momento lineal de una partícula que se encuentre en la caja de potencial:*

Recordemos que el valor medio de un operador A se define como: $\langle A \rangle_\psi = \langle \psi | A | \psi \rangle$. Por tanto, en nuestro caso concreto, que es unidimensional y en que la función de onda es nula fuera de la caja, el valor medio de un operador A vendrá dado por:

$$\langle A \rangle_{\psi_n} = \int_0^a dx \psi_n^* A \psi_n$$

Además, recordemos que el operador momento lineal P_x , en la representación $\{\mathbf{r}\}$, coincide con el operador diferencial $\frac{\hbar}{i} \nabla$ aplicado a las funciones de onda. Por tanto, de nuevo en nuestro caso unidimensional, tendremos: $P_x = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}$; y en consecuencia:

$$\langle P_x \rangle_{\psi_n} = \int_0^a dx \psi_n^* P_x \psi_n$$

El resultado de esta integral será el valor medio, o valor esperado, del momento lineal de la partícula en nuestro sistema. Primero desarrollamos la acción del operador:

$$P_x \psi_n = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \sqrt{\frac{2}{a}} \operatorname{sen} \left(\frac{n\pi}{a} x \right) = \frac{\hbar}{i} \sqrt{\frac{2}{a}} \cos \left(\frac{n\pi}{a} x \right) \frac{n\pi}{a} = \frac{\hbar n \pi}{ai} \sqrt{\frac{2}{a}} \cos \left(\frac{n\pi}{a} x \right)$$

Y ahora resolvemos la integral:

$$\begin{aligned} \langle P_x \rangle_{\psi_n} &= \int_0^a dx \psi_n^* \frac{\hbar n \pi}{ai} \sqrt{\frac{2}{a}} \cos \left(\frac{n\pi}{a} x \right) = \int_0^a dx \sqrt{\frac{2}{a}} \operatorname{sen} \left(\frac{n\pi}{a} x \right) \frac{\hbar n \pi}{ai} \sqrt{\frac{2}{a}} \cos \left(\frac{n\pi}{a} x \right) = \\ &= \int_0^a dx \left| \frac{2}{a} \right| \frac{\hbar n \pi}{ai} \operatorname{sen} \left(\frac{n\pi}{a} x \right) \cos \left(\frac{n\pi}{a} x \right) = \int_0^a dx \left| \frac{2}{a} \right| \frac{\hbar n \pi}{ai} \frac{1}{2} \operatorname{sen} \left(\frac{2n\pi}{a} x \right) = \\ &= \left| \frac{2}{a} \right| \frac{\hbar n \pi}{ai} \frac{1}{2} \left[-\cos \left(\frac{2n\pi}{a} x \right) \frac{a}{2n\pi} \right]_0^a = \left| \frac{2}{a} \right| \frac{\hbar n \pi}{ai} \frac{1}{2} [-\cos(2n\pi) + \cos(0)] \frac{a}{2n\pi} = 0 \end{aligned}$$

4.2. Problema 2: Partícula en una caja bidimensional

Sea una partícula de masa m confinada en una caja bidimensional de potencial.

La partícula se encontrará entre la posición $(x, y) = (0, 0)$ y la posición $(x, y) = (a, b)$, siendo su función de onda la solución de la ecuación de Schrödinger en la que el potencial viene dado por:

$$V(x, y) = 0 \quad \text{si } 0 \leq x \leq a, 0 \leq y \leq b, \quad V(x, y) = \infty \quad \text{en otro caso}$$

La función de onda de dicha partícula vendrá por tanto dada como la solución de:

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

Y sólo tiene sentido hablar de este resultado cuando $V(x, y)$ es finito, es decir:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi((x, y), t) = \frac{-\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \psi((x, y), t) \quad \text{con } 0 \leq x \leq a, 0 \leq y \leq b$$

Buscamos los estados estacionarios que vendrán determinados por la ecuación:

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

Con $V(x, y)$ el anteriormente definido para este problema concreto, es decir:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \psi(x, y) = E \psi(x, y) \quad \text{con } 0 \leq x \leq a, 0 \leq y \leq b$$

Hemos reducido por tanto nuestro problema a la resolución del siguiente problema de contorno:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \psi(x, y) + k^2 \psi(x, y) &= 0 \\ \psi(0, 0) &= 0 \\ \psi(a, 0) &= 0 \\ \psi(0, b) &= 0 \\ \psi(a, b) &= 0 \end{aligned}$$

donde $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \geq 0$, y las condiciones de contorno quedan definidas así al imponer continuidad en la función de onda.

Hasta aquí el procedimiento ha sido análogo al que se llevó a cabo en el caso monodimensional. Ahora bien, para resolver esta nueva ecuación diferencial será necesario aplicar la técnica de separación de variables:

$$\psi(x, y) = G(x)F(y)$$

dando lugar a:

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) G(x)F(y) + (k_x^2 + k_y^2)G(x)F(y) = 0 \quad \implies$$

$$\implies \frac{\partial^2}{\partial x^2} G(x) + k_x^2 G(x) = 0 \quad y \quad \frac{\partial^2}{\partial y^2} F(y) + k_y^2 F(y) = 0$$

Con lo que tenemos dos problemas de contorno monodimensionales y análogos al anterior. De este modo, resolviendo como ya hicimos, obtenemos:

$$G_{n_x}(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \operatorname{sen} \left(\frac{n_x \pi}{a} x \right) \quad \text{con } 0 \leq x \leq a, n_x \in \mathbb{N}$$

$$F_{n_y}(y) = \sqrt{\frac{2}{b}} \operatorname{sen} \left(\frac{n_y \pi}{b} y \right) \quad \text{con } 0 \leq y \leq b, n_y \in \mathbb{N}$$

Y por tanto la función de onda para el caso bidimensional se describe del siguiente modo:

$$\psi_{n_x, n_y}(x, y) = \frac{2}{\sqrt{ab}} \operatorname{sen} \left(\frac{n_x \pi}{a} x \right) \operatorname{sen} \left(\frac{n_y \pi}{b} y \right) \quad \text{con } 0 \leq x \leq a, 0 \leq y \leq b, n_x, n_y \in \mathbb{N}$$

y sus energías asociadas vienen descritas por:

$$E_{n_x, n_y} = \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} \right) \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m}$$

Fijémonos ahora en lo que pasaría si el pozo de potencial fuese cuadrado, es decir, si se diese $b = a$: esto dotaría al pozo de una simetría, que a su vez dotaría de simetría al potencial, y con ello a los valores resultantes de la función de onda. Así que tendríamos para un mismo valor de la energía (un único autovalor), dos resultados posibles de la función de onda (dos autovectores). Es decir, tendríamos autovalores degenerados. En efecto, sean n_x y n_y , con $n_x \neq n_y$, y sea $b = a$ obtenemos un único autovalor:

$$E_{n_x, n_y} = \left(\frac{n_x^2 + n_y^2}{a^2} \right) \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m}$$

al que están asociados dos autovectores:

$$\psi_{n_x, n_y}(x, y) = \frac{2}{a} \operatorname{sen} \left(\frac{n_x \pi}{a} x \right) \operatorname{sen} \left(\frac{n_y \pi}{a} y \right)$$

$$\psi_{n_y, n_x}(x, y) = \frac{2}{a} \operatorname{sen} \left(\frac{n_y \pi}{a} x \right) \operatorname{sen} \left(\frac{n_x \pi}{a} y \right)$$

Capítulo 5

Conclusiones

En este trabajo hemos abordado el tema de la mecánica cuántica desde un punto de vista introductorio. Al ser un Trabajo de Fin de Grado del Grado en Matemáticas, y en vista de que los conceptos aquí tratados no se estudian en dicho grado, hemos introducido primero todo lo necesario para entender el contexto físico en el que se desarrollan estas teorías, y la terminología que se emplea en ese desarrollo. Sobre esto, hemos descrito las bases del formalismo matemático de la mecánica cuántica, expresando los conceptos en la notación de Dirac. Por último, hemos descrito los seis postulados que conforman la base de la mecánica cuántica, estudiando algunas de sus consecuencias y aplicaciones, tanto en términos generales como en dos problemas concretos. Finalmente, de este trabajo podemos concluir:

1. Vimos que, a principios del S.XX, ante la necesidad de nuevas teorías de la física capaces de explicar ciertos fenómenos, se demuestra el carácter ondulatorio-corpúscular de la materia. Esto provoca la necesidad de definir funciones de onda para las partículas, razón por la cual hemos estudiado la ecuación de Schrödinger que rige la evolución temporal de dichas funciones. Enunciamos también el principio de incertidumbre de Heisenberg, e interpretamos la función de onda de un modo probabilístico, ya que de inicio nada podemos asegurar del estado de una partícula antes de hacer una medida.
2. Estudiamos el espacio vectorial de las funciones de onda \mathcal{F} , e introdujimos la notación que se emplea usualmente en mecánica clásica, la notación de Dirac. Gracias a esta notación, hemos podido caracterizar las funciones de onda $\psi(\mathbf{r})$ del espacio de funciones de onda \mathcal{F} , por vectores de estado $|\psi\rangle$ del espacio de estados $\mathcal{E}_{\mathbf{r}}$. En ambos espacios, definimos el concepto de base ortonormal.
3. Definimos los conceptos de autovalor, autovector, y operador. Vimos que cuando un operador A es hermítico y puede establecerse una base ortonormal del mismo, se llama observable. Y cómo se asocia a una cantidad física \mathcal{A} el observable correspondiente. Pusimos de manifiesto la importancia de estos conceptos al mostrar que los resultados obtenidos al medir en el sistema la cantidad física \mathcal{A} pertenecen al conjunto de autovalores del observable A asociado, y que los estados posibles para una partícula en ese sistema pertenecen al conjunto de autovectores.

También que si existe una única base ortonormal común a varios observables, éstos forman un Conjunto Completo de Observables que Conmutan, entorno en el cual el estado de la partícula quedará totalmente definido por el autovector asociado al autovalor que resulte de la medida.

4. Gracias a los postulados quinto y sexto, aportamos algo de información al estado de la partícula tras hacer una medida, y a la ecuación que rige la evolución temporal de la función de estado asociada a una función de onda. Estudiamos los conceptos de estado estacionario, y constante de movimiento, que permiten hablar de determinismo bajo ciertas condiciones. Concretamente, si tras una primera medida la partícula se encuentra en un autoestado del observable hamiltoniano H , ya siempre se encontrará en dicho estado, y éste se dirá estacionario.
5. Por último, hemos aplicado estos conceptos y herramientas en la resolución de la ecuación de Schrödinger para el caso de una partícula confinada en una caja de potencial, en los casos monodimensional y bidimensional.

Apéndice A

Apéndice. Herramientas matemáticas

A.1. El espacio de las funciones de onda de una partícula

A.1.1. Estructura de \mathcal{F}

Combinación lineal de funciones de cuadrado integrable

Veamos que la combinación lineal de dos funciones de cuadrado integrable es también una función de cuadrado integrable.

Sean $\psi_1(\mathbf{r})$, y $\psi_2(\mathbf{r})$ dos funciones de cuadrado integrable, y sea $\psi(\mathbf{r}) = \lambda_1\psi_1(\mathbf{r}) + \lambda_2\psi_2(\mathbf{r})$.

Vamos a probar que entonces $\psi(\mathbf{r}) \in \mathcal{F}$.

Demostración

Desarrollando $|\psi(\mathbf{r})|^2$,

$$\begin{aligned} |\psi(\mathbf{r})|^2 &= \psi(\mathbf{r})\psi^*(\mathbf{r}) = (\lambda_1\psi_1(\mathbf{r}) + \lambda_2\psi_2(\mathbf{r}))(\lambda_1^*\psi_1^*(\mathbf{r}) + \lambda_2^*\psi_2^*(\mathbf{r})) = \\ &= \lambda_1\psi_1(\mathbf{r})\lambda_1^*\psi_1^*(\mathbf{r}) + \lambda_2\psi_2(\mathbf{r})\lambda_2^*\psi_2^*(\mathbf{r}) + \lambda_1\psi_1(\mathbf{r})\lambda_2^*\psi_2^*(\mathbf{r}) + \lambda_2\psi_2(\mathbf{r})\lambda_1^*\psi_1^*(\mathbf{r}) = \\ &= |\lambda_1|^2|\psi_1(\mathbf{r})|^2 + |\lambda_2|^2|\psi_2(\mathbf{r})|^2 + \lambda_1\psi_1(\mathbf{r})\lambda_2^*\psi_2^*(\mathbf{r}) + \lambda_2\psi_2(\mathbf{r})\lambda_1^*\psi_1^*(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

Los dos últimos términos son uno el conjugado del otro, por ende, sus módulos coinciden, siendo ambos

$$|\lambda_1||\lambda_2||\psi_1(\mathbf{r})||\psi_2(\mathbf{r})|$$

por otro lado, tenemos

$$[|\psi_1(\mathbf{r})| - |\psi_2(\mathbf{r})|]^2 = |\psi_1(\mathbf{r})|^2 + |\psi_2(\mathbf{r})|^2 - 2|\psi_1(\mathbf{r})||\psi_2(\mathbf{r})|$$

$$2|\psi_1(\mathbf{r})||\psi_2(\mathbf{r})| = |\psi_1(\mathbf{r})|^2 + |\psi_2(\mathbf{r})|^2 - [|\psi_1(\mathbf{r})| - |\psi_2(\mathbf{r})|]^2$$

y como $[|\psi_1(\mathbf{r})| - |\psi_2(\mathbf{r})|]^2 \geq 0$, podemos afirmar que

$$2|\psi_1(\mathbf{r})||\psi_2(\mathbf{r})| \leq |\psi_1(\mathbf{r})|^2 + |\psi_2(\mathbf{r})|^2$$

con lo que:

$$\lambda_1\psi_1(\mathbf{r})\lambda_2^*\psi_2^*(\mathbf{r}) + \lambda_2\psi_2(\mathbf{r})\lambda_1^*\psi_1^*(\mathbf{r}) \leq 2|\lambda_1||\lambda_2||\psi_1(\mathbf{r})||\psi_2(\mathbf{r})|$$

$$2|\lambda_1||\lambda_2||\psi_1(\mathbf{r})||\psi_2(\mathbf{r})| \leq |\lambda_1||\lambda_2|(|\psi_1(\mathbf{r})|^2 + |\psi_2(\mathbf{r})|^2)$$

$$|\lambda_1||\lambda_2||\psi_1(\mathbf{r})||\psi_2(\mathbf{r})| \leq 1/2|\lambda_1||\lambda_2|(|\psi_1(\mathbf{r})|^2 + |\psi_2(\mathbf{r})|^2)$$

deducimos que:

$$|\psi(\mathbf{r})|^2 \leq |\lambda_1|^2|\psi_1(\mathbf{r})|^2 + |\lambda_2|^2|\psi_2(\mathbf{r})|^2 + \frac{1}{2}|\lambda_1||\lambda_2|(|\psi_1(\mathbf{r})|^2 + |\psi_2(\mathbf{r})|^2)$$

$$|\psi(\mathbf{r})|^2 \leq |\psi_1(\mathbf{r})|^2[|\lambda_1|^2 + \frac{1}{2}|\lambda_1||\lambda_2|] + |\psi_2(\mathbf{r})|^2[\frac{1}{2}|\lambda_2||\lambda_1| + |\lambda_2|^2]$$

es decir, $\int d^3r|\psi(\mathbf{r})|^2$ estará acotado superiormente por:

$$[|\lambda_1|^2 + \frac{1}{2}|\lambda_1||\lambda_2|] \int d^3r|\psi_1(\mathbf{r})|^2 + [\frac{1}{2}|\lambda_2||\lambda_1| + |\lambda_2|^2] \int d^3r|\psi_2(\mathbf{r})|^2$$

como tanto $\psi_1(\mathbf{r})$ como $\psi_2(\mathbf{r})$ son de cuadrado integrable, esta última expresión converge, y en consecuencia, $\int d^3r|\psi(\mathbf{r})|^2 < \infty$.

Por tanto, queda probado que

$$\psi(\mathbf{r}) = \lambda_1\psi_1(\mathbf{r}) + \lambda_2\psi_2(\mathbf{r}) \quad \text{es de cuadrado integrable}$$

$\forall \psi_1(\mathbf{r}), \psi_2(\mathbf{r})$ de cuadrado integrables, y $\lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{C}$.

□

Relación de cierre

Consideremos el conjunto contable de funciones $\{u_i(\mathbf{r})\}$, en que los $u_i(\mathbf{r})$ vienen caracterizados por el subíndice discreto i ($i \in \mathbb{N}$). Este conjunto será base si, además de cumplir la condición de ortonormalidad, toda función $\psi(\mathbf{r}) \in \mathcal{F}$ puede expresarse de modo único en términos de las funciones $u_i(\mathbf{r})$, esto es:

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_i c_i u_i(\mathbf{r})$$

Veamos cuál es el valor de los coeficientes c_i : Si multiplicamos a ambos lados de la igualdad por $u_j^*(\mathbf{r})$, por las propiedades del producto escalar, y teniendo en cuenta la ortonormalidad, obtenemos

$$(u_j, \psi) = (u_j, \sum_i c_i u_i) = \sum_i c_i (u_j, u_i) = \sum_i c_i \delta_{ij} = c_j$$

Es decir

$$c_i = (u_i, \psi) = \int d\mathbf{r} u_i^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})$$

El conjunto de los c_i representa a $\psi(\mathbf{r})$ en tanto que la determina unívocamente.

Sustituyendo esto en $\psi(\mathbf{r}) = \sum_i c_i u_i(\mathbf{r})$

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_i c_i u_i(\mathbf{r}) = \sum_i (u_i, \psi) u_i(\mathbf{r}) = \sum_i \left(\int d\mathbf{r}' u_i^*(\mathbf{r}')\psi(\mathbf{r}') \right) u_i(\mathbf{r})$$

Por tratarse de una base de \mathcal{F} , espacio que hemos definido exigiendo que toda función sea de cuadrado integrable, esta integral converge (el producto de $u_i^*(\mathbf{r}')$ y $\psi(\mathbf{r}')$ será menor o

igual que la norma al cuadrado que sea mayor entre ambas, y esta norma cuadrado converge al ser integrada); es por esto que podemos intercambiar el orden entre ésta y el sumatorio:

$$\psi(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \psi(\mathbf{r}') \left(\sum_i u_i(\mathbf{r}) u_i^*(\mathbf{r}') \right)$$

Por la definición de la delta de Dirac, vemos que en esta expresión, el sumatorio debe ser

$$\sum_i u_i(\mathbf{r}) u_i^*(\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$$

donde $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ es la Delta de Dirac, que se define implícitamente por

$$\int d\mathbf{r} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r}')$$

Y por tanto, queda probada la relación de cierre, que implica que cualquier función de \mathcal{F} puede expresarse como combinación lineal de elementos del conjunto de forma única.

A.1.2. Bases no pertenecientes a \mathcal{F}

Ondas planas como base de \mathcal{F}

Por simplicidad, nos centramos en el caso unidimensional, donde \mathcal{F}_x designará el espacio de las funciones de onda $\psi(x)$ que dependen únicamente de x .

Consideremos el conjunto no contable de funciones $\{v_p(x)\}$, en que los $v_p(x)$ definen ondas planas con vector de onda p/\hbar , y vienen caracterizados por el subíndice continuo p :

$$v_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ipx/\hbar} \quad \forall p \in \mathbb{R}$$

La integral de $|v_p(x)|^2 = 1/2\pi\hbar$ sobre todo el eje x diverge por ser la integral impropia de una constante, es decir, efectivamente $v_p(x) \notin \mathcal{F}_x$.

Veamos que $\{v_p(x)\}$ constituye una base de \mathcal{F} .

Demostración

1. Los $v_p(x)$ determinan unívocamente $\psi(x)$, $\forall \psi(x) \in \mathcal{F}$:

Si expresamos las funciones de onda mediante las transformadas de Fourier, tenemos:

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} dp \bar{\psi}(p) e^{ipx/\hbar}$$

$$\bar{\psi}(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \psi(x) e^{-ipx/\hbar}$$

Reescribiendo esto en función de $v_p(x)$:

$$\psi(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} dp \bar{\psi}(p) \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ipx/\hbar} = \int_{-\infty}^{+\infty} dp \bar{\psi}(p) v_p(x)$$

$$\begin{aligned}\bar{\psi}(p) &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx \psi(x) \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-ipx/\hbar} = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \psi(x) v_p^*(x) = \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx v_p^*(x) \psi(x) = (v_p, \psi)\end{aligned}$$

poniendo de manifiesto que toda función $\psi(x) \in \mathcal{F}_x$ puede expresarse de forma única en términos de las ondas planas $v_p(x)$; siendo $\bar{\psi}(x) = (v_p, \psi)$ las componentes (o coordenadas) de la función de onda $\psi(x)$, en la base $\{v_p(x)\}$.

2. Los $v_p(x)$ satisfacen una relación de cierre:

$$\begin{aligned}\int dp v_p(x) v_p^*(x') &= \int dp \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ipx/\hbar} \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-ipx'/\hbar} = \\ &= \int dp \frac{1}{2\pi\hbar} e^{i\frac{p}{\hbar}(x-x')} = \frac{1}{2\pi} \int \frac{dp}{\hbar} e^{i\frac{p}{\hbar}(x-x')} = \delta(x-x')\end{aligned}$$

3. Los $v_p(x)$ satisfacen una relación de ortonormalización:

$$\begin{aligned}(v_p, v_{p'}) &= \int dx v_p^*(x) v_{p'}(x) = \int dx \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-ipx/\hbar} \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ip'x/\hbar} = \\ &= \int dx \frac{1}{2\pi\hbar} e^{i\frac{x}{\hbar}(p'-p)} = \delta(p-p')\end{aligned}$$

□

Queda por tanto probado que, los $v_p(x)$, aun no perteneciendo al espacio \mathcal{F} , constituyen una base de éste.

Estos resultados pueden ser fácilmente generalizados al caso tridimensional.

Funciones delta de Dirac como base de \mathcal{F}

Consideremos el conjunto no contable de funciones de \mathbf{r} , $\{\xi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r})\}$, en que los $\xi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r})$ representan funciones delta de Dirac centradas en los distintos puntos \mathbf{r}_0 del espacio, y vienen caracterizados por el subíndice continuo \mathbf{r}_0

$$\xi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) = \frac{1}{2\pi} \int \frac{d\alpha}{\hbar} e^{i\alpha(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)/\hbar} \quad \forall \mathbf{r}_0 \in \mathbb{R}^3$$

Nótese que, en el punto $\mathbf{r} = \mathbf{r}_0$, $\xi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r})$ es la integral impropia de una constante, y por tanto diverge. Es decir, en efecto $\xi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r}) \notin \mathcal{F}$.

Veamos que $\{\xi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r})\}$ constituye una base de \mathcal{F} .

Demostración

1. Los $\xi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r})$ determinan unívocamente $\psi(\mathbf{r})$, $\forall \psi(\mathbf{r}) \in \mathcal{F}$:

Consideremos las siguientes relaciones, válidas para toda función $\psi(\mathbf{r})$ perteneciente a \mathcal{F}

$$\psi(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}_0 \psi(\mathbf{r}_0) \delta(\mathbf{r}_0 - \mathbf{r})$$

$$\psi(\mathbf{r}_0) = \int d\mathbf{r} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) \psi(\mathbf{r})$$

Que, teniendo en cuenta que $\delta(\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}) = \xi_{\mathbf{r}_0}^*(\mathbf{r})$, pueden ser reescritas como sigue

$$\psi(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}_0 \psi(\mathbf{r}_0) \xi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r})$$

$$\psi(\mathbf{r}_0) = (\xi_{\mathbf{r}_0}, \psi) = \int d\mathbf{r} \xi_{\mathbf{r}_0}^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r})$$

con lo que podemos afirmar que toda función $\psi(\mathbf{r}) \in \mathcal{F}$ puede expresarse en términos de los $\xi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r})$, siendo sus componentes el propio valor, $\psi(\mathbf{r}_0)$, de la función en el punto \mathbf{r}_0 .

Por la propia definición de la delta de Dirac, y por el hecho de que es simétrica, tenemos:

2. Los $\xi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r})$ satisfacen una relación de cierre:

$$\int d\mathbf{r}_0 \xi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r}) \xi_{\mathbf{r}_0}^*(\mathbf{r}') = \int d\mathbf{r}_0 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_0) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$$

3. Los $\xi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r})$ satisfacen una relación de ortonormalización:

$$(\xi_{\mathbf{r}_0}, \xi_{\mathbf{r}'_0}) = \int d\mathbf{r} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'_0) = \delta(\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}'_0)$$

□

A.1.3. La correspondencia ket-bra es antilineal

En el espacio \mathcal{E} , el producto escalar es antilineal respecto del primer vector.

Demostración

En la notación de $\langle \varphi | \psi \rangle = (|\varphi\rangle, |\psi\rangle)$, esto viene expresado por:

$$\begin{aligned} (\lambda_1 |\varphi_1\rangle + \lambda_2 |\varphi_2\rangle, |\psi\rangle) &= (\lambda_1 |\varphi_1\rangle, |\psi\rangle) + (\lambda_2 |\varphi_2\rangle, |\psi\rangle) \\ &= \lambda_1^* (|\varphi_1\rangle, |\psi\rangle) + \lambda_2^* (|\varphi_2\rangle, |\psi\rangle) \\ &= \lambda_1^* \langle \varphi_1 | \psi \rangle + \lambda_2^* \langle \varphi_2 | \psi \rangle \\ &= (\lambda_1^* \langle \varphi_1 | + \lambda_2^* \langle \varphi_2 |) |\psi\rangle \end{aligned}$$

Esto muestra que el bra asociado con el ket $\lambda_1 |\varphi_1\rangle + \lambda_2 |\varphi_2\rangle$ es el bra $\lambda_1^* \langle \varphi_1 | + \lambda_2^* \langle \varphi_2 |$:

$$\lambda_1 |\varphi_1\rangle + \lambda_2 |\varphi_2\rangle \implies \lambda_1^* \langle \varphi_1 | + \lambda_2^* \langle \varphi_2 |$$

La correspondencia ket \implies bra es por tanto antilineal.

□

Si λ es un número complejo, y $|\psi\rangle$ un ket, $\lambda|\psi\rangle$ es un ket (\mathcal{E} es un espacio vectorial). También podemos escribir:

$$|\lambda\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle$$

Hay que tener en cuenta que $\langle\lambda\psi|$ representa el bra asociado con el ket $|\lambda\psi\rangle$. Por ser la correspondencia entre un bra y un ket antilineal, tenemos:

$$\langle\lambda\psi| = \lambda^* \langle\psi|$$

A.1.4. Correspondencia lineal entre un bra y la acción de un operador sobre dicho bra

El operador A asocia con cada bra $\langle\varphi|$ un nuevo bra $\langle\varphi|A$. Vamos a probar que dicha correspondencia es lineal.

Demostración

Para ello, consideremos la combinación lineal de dos bras, $\langle\varphi_1|$ y $\langle\varphi_2|$:

$$\langle\chi| = \lambda_1 \langle\varphi_1| + \lambda_2 \langle\varphi_2|$$

es decir: $\langle\chi|\psi\rangle = \lambda_1 \langle\varphi_1|\psi\rangle + \lambda_2 \langle\varphi_2|\psi\rangle$. Como $(\langle\varphi|A)|\psi\rangle = \langle\varphi|(A|\psi\rangle)$, tenemos:

$$\begin{aligned} (\langle\chi|A)|\psi\rangle &= \langle\chi|(A|\psi\rangle) \\ &= \lambda_1 \langle\varphi_1|(A|\psi\rangle) + \lambda_2 \langle\varphi_2|(A|\psi\rangle) \\ &= \lambda_1 (\langle\varphi_1|A)|\psi\rangle + \lambda_2 (\langle\varphi_2|A)|\psi\rangle \end{aligned}$$

Como $|\psi\rangle$ es arbitrario, se sigue que:

$$\begin{aligned} \langle\chi|A &= (\lambda_1 \langle\varphi_1| + \lambda_2 \langle\varphi_2|)A \\ &= \lambda_1 \langle\varphi_1|A + \lambda_2 \langle\varphi_2|A \end{aligned}$$

Por tanto, la ecuación $(\langle\varphi|A)|\psi\rangle = \langle\varphi|(A|\psi\rangle)$ define un operador lineal sobre los bras. El bra $\langle\varphi|A$ es el bra resultante de la acción del operador lineal A sobre el bra $\langle\varphi|$.

□

A.1.5. La relación $\langle\psi'| = \langle\psi|A^t$ es lineal

Veamos que la relación $\langle\psi'| = \langle\psi|A^t$ es lineal.

Demostración

Sabemos que al bra $\lambda_1 \langle\psi_1| + \lambda_2 \langle\psi_2|$ le corresponde el ket $\lambda_1^* |\psi_1\rangle + \lambda_2^* |\psi_2\rangle$ (la correspondencia entre un bra y un ket es antilineal). El operador A transforma $\lambda_1^* |\psi_1\rangle + \lambda_2^* |\psi_2\rangle$ en $\lambda_1^* A|\psi_1\rangle + \lambda_2^* A|\psi_2\rangle = \lambda_1^* |\psi_1'\rangle + \lambda_2^* |\psi_2'\rangle$. Finalmente, a este ket le corresponde el bra:

$$\lambda_1 \langle\psi_1'| + \lambda_2 \langle\psi_2'| = \lambda_1 \langle\psi_1|A^t + \lambda_2 \langle\psi_2|A^t$$

Lo que nos lleva a concluir:

$$(\lambda_1 \langle \psi_1 | + \lambda_2 \langle \psi_2 |) A^t = \lambda_1 \langle \psi_1 | A^t + \lambda_2 \langle \psi_2 | A^t$$

Por lo que A^t es en efecto un operador lineal, definido como:

$$|\psi'\rangle = A |\psi\rangle \iff \langle \psi'| = \langle \psi| A^t$$

□

De esto se deduce fácilmente otra relación que satisface el operador A^t . Usando las propiedades del producto escalar, podemos escribir:

$$\langle \psi' | \varphi \rangle = \langle \varphi | \psi \rangle^*$$

donde $|\varphi\rangle$ es un ket arbitrario de \mathcal{E} . Usando las expresiones que acabamos de escribir para $|\psi'\rangle$ y $\langle \psi'|$, obtenemos:

$$\langle \psi | A^t | \varphi \rangle = \langle \varphi | A | \psi \rangle^*$$

relación que es válida para todos $|\varphi\rangle$ y $|\psi\rangle$.

A.1.6. Adjunto del producto de operadores

Vamos a probar la igualdad $(AB)^t = B^t A^t$.

Demostración

Para ello calculamos $(AB)^t$. Para ello, consideremos el ket $|\varphi\rangle = AB |\psi\rangle$. Escribiendo esto en la forma $|\varphi\rangle = A |\chi\rangle$, llegamos a $A |\chi\rangle = AB |\psi\rangle$, y consecuentemente, a $|\chi\rangle = B |\psi\rangle$. Entonces, dado que $\langle \chi| = \langle \psi| B^t$, tenemos:

$$\langle \varphi| = \langle \psi| (AB)^t \quad \text{y} \quad \langle \varphi| = \langle \chi| A^t = \langle \psi| B^t A^t$$

Por tanto, deducimos que:

$$(AB)^t = B^t A^t$$

□

A.2. Representaciones en el espacio de estados

Vamos a estudiar detalladamente cómo se escriben los conceptos que ya vimos para bases, o representaciones, discretas y continuas de \mathcal{F} , usando la notación de Dirac sobre un espacio arbitrario \mathcal{E}

A.2.1. Relaciones características con una base ortonormal

Veamos cómo se expresan las relaciones de ortonormalización y cierre en la notación de Dirac:

1. Relación de ortonormalización:

Un conjunto de kets, discreto, $\{|u_i\rangle\}$, o continuo, $\{|w_\alpha\rangle\}$, se dice *ortonormal* si los kets de este conjunto satisfacen la relación de ortonormalización:

$$\langle u_i | u_j \rangle = \delta_{ij} \quad \text{ó} \quad \langle w_\alpha | w_{\alpha'} \rangle = \delta(\alpha - \alpha')$$

2. Relación de cierre:

Un conjunto discreto, $\{|u_i\rangle\}$, o uno continuo, $\{|w_\alpha\rangle\}$, constituye una *base* si todo ket $|\psi\rangle$ perteneciente a \mathcal{E} puede expresarse de modo único en términos de $|u_i\rangle$ ó $|w_\alpha\rangle$; respectivamente:

$$|\psi\rangle = \sum_i c_i |u_i\rangle \quad \text{ó} \quad |\psi\rangle = \int d\alpha c(\alpha) |w_\alpha\rangle$$

Supongamos ahora que tenemos una base ortonormal. Si multiplicamos escalarmente, a ambos lados de la relación de cierre discreta por $\langle u_j|$, y a ambos lados de la continua por $\langle w_{\alpha'}|$, teniendo en cuenta en ambos casos la relación de ortonormalización, obtenemos expresiones para las componentes c_j y $c(\alpha')$; respectivamente:

$$\langle u_j|\psi\rangle = c_j \quad \text{y} \quad \langle w_{\alpha'}|\psi\rangle = c(\alpha')$$

Los conjuntos $\{|u_i\rangle\}$ y $\{|w_\alpha\rangle\}$ forman una base de \mathcal{E} , discreta y continua respectivamente, en función de la cual pueden expresarse de modo unívoco todos los vectores ket del espacio de estados \mathcal{E} .

Además, el hecho de que los operadores $\sum_i |u_i\rangle \langle u_i|$ y $\int d\alpha |w_\alpha\rangle \langle w_\alpha|$ coincidan con el operador identidad de \mathcal{E} :

$$P_{\{u_i\}} = \sum_i |u_i\rangle \langle u_i| = \mathbf{1}$$

$$P_{\{w_\alpha\}} = \int d\alpha |w_\alpha\rangle \langle w_\alpha| = \mathbf{1}$$

representa también la relación de cierre.

Veamos que estas dos últimas afirmaciones son ciertas.

Demostración

Tenemos las siguientes igualdades:

$$|\psi\rangle = \sum_i c_i |u_i\rangle \quad \text{con} \quad \langle u_j|\psi\rangle = c_j$$

$$|\psi\rangle = \int d\alpha c(\alpha) |w_\alpha\rangle \quad \text{con} \quad \langle w_{\alpha'}|\psi\rangle = c(\alpha')$$

Por tanto, sustituyendo la expresión de los coeficientes en la expresión del vector de estado, obtenemos:

$$|\psi\rangle = \sum_i c_i |u_i\rangle = \sum_i \langle u_i|\psi\rangle |u_i\rangle = \sum_i |u_i\rangle \langle u_i|\psi\rangle = \left(\sum_i |u_i\rangle \langle u_i| \right) |\psi\rangle$$

$$|\psi\rangle = \int d\alpha c(\alpha) |w_\alpha\rangle = \int d\alpha \langle w_\alpha|\psi\rangle |w_\alpha\rangle = \int d\alpha |w_\alpha\rangle \langle w_\alpha|\psi\rangle = \left(\int d\alpha |w_\alpha\rangle \langle w_\alpha| \right) |\psi\rangle$$

De este modo, vemos que aparecen dos operadores, $\sum_i |u_i\rangle \langle u_i|$ y $\int d\alpha |w_\alpha\rangle \langle w_\alpha|$, que devuelven para ket $|\psi\rangle$ arbitrario, el propio $|\psi\rangle$; es decir, que coinciden con el operador identidad de \mathcal{E} . Veamos que las relaciones que describen este hecho

$$P_{\{u_i\}} = \sum_i |u_i\rangle \langle u_i| = \mathbf{1} \quad \text{y} \quad P_{\{w_\alpha\}} = \int d\alpha |w_\alpha\rangle \langle w_\alpha| = \mathbf{1}$$

muestran que los conjuntos $\{|u_i\rangle\}$ y $\{|w_\alpha\rangle\}$ constituyen bases. Para cada $|\psi\rangle$ perteneciente a \mathcal{E} , escribimos:

$$|\psi\rangle = \mathbf{1} |\psi\rangle = P_{\{u_i\}} |\psi\rangle = \sum_i |u_i\rangle \langle u_i|\psi\rangle = \sum_i c_i |u_i\rangle$$

con:

$$c_i = \langle u_i|\psi\rangle$$

Del mismo modo:

$$|\psi\rangle = \mathbf{1} |\psi\rangle = P_{\{w_\alpha\}} |\psi\rangle = \int d\alpha |w_\alpha\rangle \langle w_\alpha|\psi\rangle = \int d\alpha c(\alpha) |w_\alpha\rangle$$

con:

$$c(\alpha) = \langle w_\alpha|\psi\rangle$$

Por tanto, todo ket $|\psi\rangle$ tiene una expresión única en términos de los $|u_i\rangle$ o de los $|w_\alpha\rangle$. Cada uno de estos dos conjuntos forma entonces una base, discreta o continua.

□

$P_{\{u_i\}}$ y $P_{\{w_\alpha\}}$ pueden interpretarse como los proyectores, continuo y discreto, sobre el espacio total.

A.2.2. Representación de kets y bras

- Representación de kets

En la base discreta $\{|u_i\rangle\}$, el ket $|\psi\rangle$ se representa por el conjunto de sus componentes, esto es, $c_i = \langle u_i|\psi\rangle$, formando una matriz columna (con, en general, infinitas filas).

En la base continua $\{|w_\alpha\rangle\}$, el ket $|\psi\rangle$ se representa por una infinidad continua de números, $c(\alpha) = \langle w_\alpha|\psi\rangle$, esto es, por una función de α . Así que podría representarse mediante un eje vertical, a lo largo del cual se sitúen los posibles valores de α , a cada uno de los cuales le corresponderá una componente de $|\psi\rangle$, $\langle w_\alpha|\psi\rangle$.

- Representación de bras

En la base $\{|u_i\rangle\}$, el bra $\langle\varphi|$ puede escribirse del siguiente modo:

$$\langle\varphi| = \langle\varphi| \mathbf{1} = \langle\varphi| P_{\{u_i\}} = \sum_i \langle\varphi|u_i\rangle \langle u_i|$$

Las componentes del bra $\langle\varphi|$, $\langle\varphi|u_i\rangle$, son los conjugados complejos de las componentes $b_i = \langle u_i|\varphi\rangle$ del ket $|\varphi\rangle$ asociado a ese bra.

Del mismo modo, en la base $\{|w_\alpha\rangle\}$, el bra $\langle\varphi|$ puede escribirse:

$$\langle\varphi| = \langle\varphi| \mathbf{1} = \langle\varphi| P_{\{w_\alpha\}} = \int d\alpha \langle\varphi|w_\alpha\rangle \langle w_\alpha|$$

Las componentes del bra $\langle\varphi|$, $\langle\varphi|w_\alpha\rangle$, son los conjugados complejos de las componentes $c(\alpha) = \langle w_\alpha|\varphi\rangle$ del ket $|\varphi\rangle$ asociado a ese bra.

Colocamos las componentes del bra en horizontal: en la base $\{u_i\}$ formando una matriz fila (con, en general, infinitas columnas); y en la base $\{w_\alpha\}$ puede representarse mediante un eje horizontal, a lo largo del cual se sitúen los posibles valores de α , a cada uno de los cuales le corresponderá una componente de $\langle\varphi|$, $\langle\varphi|w_\alpha\rangle$.

Además, la relación de cierre nos permite simplificar la expresión del producto escalar de dos kets en términos de sus componentes:

$$\langle\varphi|\psi\rangle = \sum_i b_i^* c_i \quad \text{en la base } \{u_i\}$$

y

$$\langle\varphi|\psi\rangle = \int d\alpha b^*(\alpha)c(\alpha) \quad \text{en la base } \{w_\alpha\}$$

Y en una representación dada, las matrices que representan un ket $|\psi\rangle$ y el bra asociado $\langle\psi|$ son conjugadas hermíticas una de la otra (en el sentido matricial).

Veamos que estas dos últimas afirmaciones son ciertas.

Demostración

Antes de describir cómo colocar las componentes de un bra, veamos cómo la relación de cierre nos permite simplificar la expresión del producto escalar de dos kets en términos de sus componentes. Sabemos que siempre podemos colocar $\mathbb{1}$ entre $\langle\varphi|$ y $|\psi\rangle$ en la expresión del producto escalar:

$$\langle\varphi|\psi\rangle = \langle\varphi|\mathbb{1}|\psi\rangle = \langle\varphi|P_{\{u_i\}}|\psi\rangle = \sum_i \langle\varphi|u_i\rangle \langle u_i|\psi\rangle = \sum_i b_i^* c_i$$

Del mismo modo:

$$\langle\varphi|\psi\rangle = \langle\varphi|\mathbb{1}|\psi\rangle = \langle\varphi|P_{\{w_\alpha\}}|\psi\rangle = \int d\alpha \langle\varphi|w_\alpha\rangle \langle w_\alpha|\psi\rangle = \int d\alpha b^*(\alpha)c(\alpha)$$

Dado que las componentes del ket se expresan en columnas, para que el resultado del producto escalar sea ciertamente un escalar, habremos de colocar las componentes que multiplican a la izquierda de esta matriz columna, como una matriz fila, para que en efecto se dé que el producto matricial $\langle\varphi|\psi\rangle$ es el producto de la matriz columna que representa $|\psi\rangle$ y la matriz fila que representa $\langle\varphi|$, dando así como resultado una matriz que tiene una fila y una columna, es decir, un número. □

A.2.3. Representación de operadores

Representación matricial de un operador lineal

Dado un operador lineal A , en una base $\{|u_i\rangle\}$ ó $\{|w_\alpha\rangle\}$, los siguientes elementos:

$$A_{ij} = \langle u_i|A|u_j\rangle \quad \text{ó} \quad A(\alpha, \alpha') = \langle w_\alpha|A|w_{\alpha'}\rangle$$

representan escalares que dependen de dos subíndices en cada caso.

De este modo, en la base $\{|u_i\rangle\}$, el operador A se representa por una matriz cuyos elementos son los A_{ij} ; y en la base $\{|w_\alpha\rangle\}$, por un plano cuyos ejes son α y α' .

Por otro lado, la matriz del producto de operadores es el producto de las matrices de éstos:

$$\langle u_i | AB | u_j \rangle = \sum_k \langle u_i | A | u_k \rangle \langle u_k | B | u_j \rangle$$

Y por tanto el convenio elegido para la colocación de los elementos A_{ij} ó $A(\alpha, \alpha')$ es consistente con la única relación del producto de dos matrices.

Demostración

Para calcular la matriz que representa al operador AB en la base $\{|u_i\rangle\}$ usamos la relación de cierre:

$$\langle u_i | AB | u_j \rangle = \langle u_i | A \mathbb{1} B | u_j \rangle = \langle u_i | A P_{\{u_k\}} B | u_j \rangle = \sum_k \langle u_i | A | u_k \rangle \langle u_k | B | u_j \rangle$$

poniendo de manifiesto que la matriz del producto de operadores es el producto de las matrices de éstos.

□

Representación matricial del ket $|\psi'\rangle = A|\psi\rangle$

Conociendo las componentes de $|\psi\rangle$ y los elementos matriz de A en una representación dada, las componentes de $|\psi'\rangle = A|\psi\rangle$ en la misma representación vienen determinadas por el producto de la matriz columna que representa $|\psi\rangle$ y la matriz cuadrada que representa A .

Así, en la base $\{|u_i\rangle\}$, la coordenada c'_i de $|\psi'\rangle$ viene dada por:

$$c'_i = \langle u_i | \psi' \rangle = \langle u_i | A | \psi \rangle = \sum_j A_{ij} c_j$$

Y en la base $\{|w_\alpha\rangle\}$, la coordenada $c'(\alpha)$ de $|\psi'\rangle$ viene dada por:

$$c'(\alpha) = \langle w_\alpha | \psi' \rangle = \int d\alpha' A(\alpha, \alpha') c(\alpha')$$

Demostración

Conociendo las componentes de $|\psi\rangle$ y los elementos matriz de A en una representación dada, calculemos las componentes de $|\psi'\rangle = A|\psi\rangle$ en la misma representación:

Teniendo en cuenta que, en las bases $\{|u_i\rangle\}$ y $\{|w_\alpha\rangle\}$, las coordenadas de $|\psi'\rangle$, c'_i y $c'(\alpha)$ respectivamente, vienen dadas por:

$$c'_i = \langle u_i | \psi' \rangle = \langle u_i | A | \psi \rangle = \sum_j A_{ij} c_j \quad \text{y} \quad c'(\alpha) = \langle w_\alpha | \psi' \rangle$$

si simplemente insertamos la relación de cierre entre A y $|\psi\rangle$, para la base $\{|u_i\rangle\}$ obtenemos:

$$c'_i = \langle u_i | A \mathbb{1} | \psi \rangle = \langle u_i | A P_{\{u_j\}} | \psi \rangle = \sum_j \langle u_i | A | u_j \rangle \langle u_j | \psi \rangle = \sum_j A_{ij} c_j$$

Y del mismo modo, para la base $\{|w_\alpha\rangle\}$, obtenemos:

$$c'(\alpha) = \langle w_\alpha | \psi' \rangle = \langle w_\alpha | A | \psi \rangle = \int d\alpha' \langle w_\alpha | A | w_{\alpha'} \rangle \langle w_{\alpha'} | \psi \rangle = \int d\alpha' A(\alpha, \alpha') c(\alpha')$$

La expresión matricial de $|\psi'\rangle = A|\psi\rangle$ es por tanto simplemente el producto de la matriz columna que representa $|\psi\rangle$ y la matriz cuadrada que representa A :

□

Expresión del número $\langle \varphi | A | \psi \rangle$

$\langle \varphi | A | \psi \rangle$ describe es producto de la matriz fila que representa a $\langle \varphi |$, por la matriz cuadrada que representa a A , y por la matriz columna que representa a $|\psi\rangle$. Y su resultado es por ende un escalar (una matriz 1x1), que viene dado, según la base, por las siguientes expresiones:

$$\langle \varphi | A | \psi \rangle = \sum_{i,j} b_i^* A_{ij} c_j \quad \text{en la base } \{u_i\}$$

$$\langle \varphi | A | \psi \rangle = \iint d\alpha d\alpha' b^*(\alpha) A(\alpha, \alpha') c(\alpha') \quad \text{en la base } \{w_\alpha\}$$

Demostración

Insertando la relación de cierre entre $\langle \varphi |$ y A y otra vez entre A y $|\psi\rangle$, obtenemos:

$$\langle \varphi | A | \psi \rangle = \langle \varphi | P_{\{u_i\}} A P_{\{u_j\}} | \psi \rangle = \sum_{i,j} \langle \varphi | u_i \rangle \langle u_i | A | u_j \rangle \langle u_j | \psi \rangle = \sum_{i,j} b_i^* A_{ij} c_j$$

para la base $\{u_i\}$, y:

$$\begin{aligned} \langle \varphi | A | \psi \rangle &= \langle \varphi | P_{\{w_\alpha\}} A P_{\{u_j\}} | \psi \rangle = \iint d\alpha d\alpha' \langle \varphi | w_\alpha \rangle \langle w_\alpha | A | w_{\alpha'} \rangle \langle w_{\alpha'} | \psi \rangle = \\ &= \iint d\alpha d\alpha' b^*(\alpha) A(\alpha, \alpha') c(\alpha') \end{aligned}$$

para la base $\{|w_\alpha\rangle\}$.

La interpretación de estas fórmulas en el formalismo matricial, es por tanto como sigue: $\langle \varphi | A | \psi \rangle$ es un número, esto es, una matriz con una fila y una columna, obtenida multiplicando la matriz columna que representa $|\psi\rangle$, primero por la matriz cuadrada que representa a A , y luego por la matriz fila que representa a $\langle \varphi |$.

Usando las convenciones precedentes, expresamos $|\psi\rangle \langle \psi|$ por una matriz cuadrada, que representa un operador, y $\langle \psi | \psi \rangle$ por un número.

□

Representación matricial del adjunto A^t de A

Como sabemos que $\langle \psi | A^t | \varphi \rangle = \langle \varphi | A | \psi \rangle^*$, podemos deducir:

$$(A^t)_{ij} = \langle u_i | A^t | u_j \rangle = \langle u_j | A | u_i \rangle^* = A_{ji}^*$$

en el caso discreto, y

$$A^t(\alpha, \alpha') = \langle w_{\alpha'} | A^t | w_{\alpha} \rangle = \langle w_{\alpha} | A | w_{\alpha'} \rangle^* = A^*(\alpha', \alpha)$$

en el caso continuo.

Por tanto, las matrices que caracterizan a A y a A^t en una representación dada son conjugadas hermíticas entre sí (se intercambian filas y columnas, y cada elemento por su conjugado complejo).

Es por esto que, si A es hermítica ($A^t = A$), se tiene:

$$A_{ij} = A_{ji}^* \quad \text{y} \quad A(\alpha, \alpha') = A^*(\alpha', \alpha)$$

Por tanto, un operador hermítico se representa por una matriz hermítica, esto es, una matriz en la que cualesquiera dos elementos con posiciones simétricas son conjugados entre sí:

$$A_{ii} = A_{ii}^* \quad \text{y} \quad A(\alpha, \alpha) = A^*(\alpha, \alpha)$$

Todos los elementos de la diagonal de una matriz hermítica han de ser por tanto reales.

A.2.4. Cambio de representación

En una representación dada, un ket (o un bra, o un operador) se representa por una matriz. Si cambiamos de representación, el mismo ket (o bra, u operador) se representará por otra matriz diferente. Veamos cómo son esas matrices.

Por simplicidad, nos centraremos en el caso en que pasamos de una base ortonormal discreta $\{|u_i\rangle\}$ a otra base también ortonormal y discreta $\{|t_k\rangle\}$.

Para cambiar de base (o representación) usamos la matriz de cambio de base (matriz transformación o de paso), que viene definida por las componentes $\langle u_i | t_k \rangle$ de cada uno de los kets de la nueva base en términos de los kets de la base anterior. Establecemos por tanto:

$$S_{ik} = \langle u_i | t_k \rangle$$

S es la matriz del cambio de base (matriz transformación), que es unitaria, y cuyo conjugado hermítico se expresa como sigue:

$$(S^t)_{ik} = (S_{ik})^* = \langle t_k | u_i \rangle$$

Demostración

Veamos que la matriz de paso S es unitaria, es decir, que se da:

$$S^t S = S S^t = I$$

donde I es la matriz unidad.

Ciertamente, vemos que:

$$(S^t S)_{kl} = \sum_i S_{ki}^t S_{il} = \sum_i \langle t_k | u_i \rangle \langle u_i | t_l \rangle = \langle t_k | t_l \rangle = \delta_{kl}$$

Y del mismo modo:

$$(S S^t)_{ij} = \sum_k S_{ki}^t S_{il} = \sum_k \langle u_j | t_k \rangle \langle t_k | u_i \rangle = \langle u_j | u_i \rangle = \delta_{ij}$$

□

Para llevar a cabo los cálculos necesarios en el cambio de base, únicamente se precisan las relaciones de cierre y ortonormalización:

$$P_{\{u_i\}} = \sum_i |u_i\rangle \langle u_i| = \mathbb{1} ; \quad \langle u_i | u_j \rangle = \delta_{ij} ;$$

$$P_{\{t_k\}} = \sum_k |t_k\rangle \langle t_k| = \mathbb{1} ; \quad \langle t_k | t_l \rangle = \delta_{kl} ;$$

En concreto, las transformaciones de los elementos de un ket y de un bra, y las de los elementos matriz de un operador, son como sigue:

1. Transformación de las componentes de un ket

Componentes $\langle t_k | \psi \rangle$ de un ket $|\psi\rangle$ en la base $\{|t_k\rangle\}$, a partir de sus componentes $\langle u_i | \psi \rangle$ en la base $\{|u_i\rangle\}$:

$$\langle t_k | \psi \rangle = \sum_i S_{ki}^t \langle u_i | \psi \rangle$$

Componentes del cambio en sentido inverso:

$$\langle u_i | \psi \rangle = \sum_k S_{ik} \langle t_k | \psi \rangle$$

Demostración

Para obtener las componentes $\langle t_k | \psi \rangle$ de un ket $|\psi\rangle$ en la nueva base, a partir de sus componentes $\langle u_i | \psi \rangle$ en la base anterior, simplemente introducimos la relación de cierre correspondiente entre $\langle t_k |$ y $|\psi\rangle$:

$$\langle t_k | \psi \rangle = \langle t_k | \mathbb{1} | \psi \rangle = \langle t_k | P_{\{u_i\}} | \psi \rangle = \sum_i \langle t_k | u_i \rangle \langle u_i | \psi \rangle = \sum_i S_{ki}^t \langle u_i | \psi \rangle$$

La expresión inversa puede deducirse del mismo modo:

$$\langle u_i | \psi \rangle = \langle u_i | \mathbb{1} | \psi \rangle = \langle u_i | P_{\{t_k\}} | \psi \rangle = \sum_k \langle u_i | t_k \rangle \langle t_k | \psi \rangle = \sum_k S_{ik} \langle t_k | \psi \rangle$$

□

2. Transformación de las componentes de un bra

Componentes $\langle \psi | t_k \rangle$ de un bra $\langle \psi |$ en la base $\{|t_k\rangle\}$, a partir de sus componentes $\langle \psi | u_i \rangle$ en la base $\langle u_i |$:

$$\langle \psi | t_k \rangle = \sum_i \langle \psi | u_i \rangle S_{ik}$$

Demostración

El principio para el cálculo de las componentes de un bra es exactamente el mismo que en el caso de un ket, por ejemplo:

$$\langle \psi | t_k \rangle = \langle \psi | \mathbb{1} | t_k \rangle = \langle \psi | P_{\{u_i\}} | t_k \rangle = \sum_i \langle \psi | u_i \rangle \langle u_i | t_k \rangle = \sum_i \langle \psi | u_i \rangle S_{ik}$$

□

3. Transformación de los elementos matriz de un operador

Elemento matriz $\langle t_k | A | t_l \rangle$ de un operador A en la base $\{|t_k\rangle\}$, a partir de sus componentes $\langle u_i | A | u_j \rangle$ en la base $\langle u_i |$:

$$A_{kl} = \langle t_k | A | t_l \rangle = \sum_{i,j} S_{ki}^t A_{ij} S_{jl}$$

Del mismo modo:

$$A_{ij} = \langle u_i | A | u_j \rangle = \sum_{k,l} S_{ik} A_{kl} S_{lj}^t$$

Demostración

Si, en $\langle t_k | A | t_l \rangle$, insertamos la relación de cierre entre $\langle t_k |$ y A , y otra vez entre A y $|t_l\rangle$, obtenemos:

$$A_{kl} = \langle t_k | A | t_l \rangle = \langle t_k | P_{\{u_i\}} A P_{\{u_j\}} | t_l \rangle = \sum_{i,j} \langle t_k | u_i \rangle \langle u_i | A | u_j \rangle \langle u_j | t_l \rangle = \sum_{i,j} S_{ki}^t A_{ij} S_{jl}$$

Y del mismo modo:

$$A_{ij} = \langle u_i | A | u_j \rangle = \langle u_i | P_{\{t_k\}} A P_{\{t_l\}} | u_j \rangle = \sum_{k,l} \langle u_i | t_k \rangle \langle t_k | A | t_l \rangle \langle t_l | u_j \rangle = \sum_{k,l} S_{ik} A_{kl} S_{lj}^t$$

□

A.3. Observables

A.3.1. Autovalores y autovectores de un operador

Espacio vectorial de autovectores

Veamos que el conjunto de autovectores de A asociados a λ constituye un espacio vectorial g -dimensional, es decir, que cualquier combinación lineal de los autovectores $|\psi^i\rangle$, es también un autovector.

Suponemos entonces el vector ket definido como combinación lineal de autovectores:

$$|\psi\rangle = \sum_{i=1}^g c_i |\psi^i\rangle$$

y por el siguiente desarrollo:

$$A|\psi\rangle = A \sum_{i=1}^g c_i |\psi^i\rangle = \sum_{i=1}^g c_i A|\psi^i\rangle = \lambda \sum_{i=1}^g c_i |\psi^i\rangle = \lambda |\psi\rangle$$

se deduce que $|\psi\rangle$ es un autovector de A asociado al autovalor λ , cualesquiera que sean los coeficientes c_i .

Ecuación característica

Si proyectamos la ecuación vectorial $A|\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle$ sobre los vectores de una base ortonormal, por ejemplo los $|u_i\rangle$ de la base $\{|u_i\rangle\}$:

$$\langle u_i | A | \psi \rangle = \lambda \langle u_i | \psi \rangle$$

Insertando la relación de cierre entre A y $|\psi\rangle$, obtenemos:

$$\sum_j \langle u_i | A | u_j \rangle \langle u_j | \psi \rangle = \lambda \langle u_i | \psi \rangle$$

De modo que, con la notación:

$$\langle u_i | \psi \rangle = c_i ; \quad \langle u_i | A | u_j \rangle = A_{ij} ;$$

podemos reescribir $A|\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle$ del siguiente modo:

$$\sum_j A_{ij} c_j = \lambda c_i \quad \Longrightarrow \quad \sum_j [A_{ij} - \lambda \delta_{ij}] c_j = 0$$

Como este sistema es lineal y homogéneo, tiene una solución no trivial si y sólo si el determinante de los coeficientes es nulo, es decir, si

$$\text{Det} [\mathcal{A} - \lambda I] = 0$$

donde \mathcal{A} es la matriz $N \times N$ de elementos A_{ij} e I es la matriz unidad.

Además, el hecho de haber elegido la representación $\{|u_i\rangle\}$ no afecta al resultado, por ende, la ecuación característica que de aquí se deduce es independiente de la representación que se elija.

Autovalores y autovectores de un operador hermítico

1. *Los autovalores y autovectores de un operador hermítico son reales.*

Si multiplicamos escalarmente la ecuación de autovalores $A|\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle$ por $\langle\psi|$, obtenemos:

$$\langle\psi| A |\psi\rangle = \lambda \langle\psi|\psi\rangle$$

Pero $\langle \psi | A | \psi \rangle$ es un número real si A es hermítico, como vemos de:

$$\langle \psi | A | \psi \rangle^* = \langle \psi | A^t | \psi \rangle = \langle \psi | A | \psi \rangle$$

Y como $\langle \psi | A | \psi \rangle$ y $\langle \psi | \psi \rangle$ son reales, la igualdad $\langle \psi | A | \psi \rangle = \lambda \langle \psi | \psi \rangle$ implica que λ debe ser real.

2. *Dos autovectores, asociados a dos autovalores distintos de un operador hermítico, son ortogonales.*

Consideremos dos autovalores λ y μ del operador hermítico A , y sus dos autovectores $|\psi\rangle$ y $|\varphi\rangle$ asociados:

$$\begin{aligned} A|\psi\rangle &= \lambda|\psi\rangle \\ A|\varphi\rangle &= \mu|\varphi\rangle \end{aligned}$$

Dado que A es hermítico, se tiene:

$$\langle \varphi | A = \langle \varphi | A^t = \mu^* \langle \varphi | = \mu \langle \varphi |$$

Entonces, multiplicando en la primera igualdad por $\langle \varphi |$ a la izquierda, y en esta última por $|\psi\rangle$ a la derecha, obtenemos:

$$\begin{aligned} A|\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle &\implies \langle \varphi | A |\psi\rangle = \lambda \langle \varphi | \psi \rangle \\ \langle \varphi | A = \mu \langle \varphi | &\implies \langle \varphi | A |\psi\rangle = \mu \langle \varphi | \psi \rangle \end{aligned}$$

Por lo que podemos deducir:

$$\lambda \langle \varphi | \psi \rangle = \mu \langle \varphi | \psi \rangle \iff \langle \varphi | \psi \rangle = 0$$

dado que $\lambda \neq \mu$.

Y el hecho que de su producto escalar se anule, implica por definición que $|\varphi\rangle$ y $|\psi\rangle$ son ortogonales.

A.3.2. Observables

El proyector P_ψ es un observable

Veamos que $P_\psi = |\psi\rangle \langle \psi|$ (con $\langle \psi | \psi \rangle = 1$) es un observable. Sabemos que es hermítico, y que sus autovalores son 1 y 0; el primero es simple y tiene asociado el autovector $|\psi\rangle$, y el segundo es infinitamente degenerado y tiene asociados todos los kets ortogonales a $|\psi\rangle$. Para probar que es un observable tenemos por tanto que probar que todo ket $|\varphi\rangle$ puede expresarse como combinación lineal de los autovectores de P_ψ asociados a estos autovalores.

Cualquiera ket $|\varphi\rangle \in \mathcal{E}$ puede escribirse del siguiente modo:

$$|\varphi\rangle = P_\psi |\varphi\rangle + (\mathbf{1} - P_\psi) |\varphi\rangle$$

Y teniendo en cuenta que el proyector P_ψ es un operador idempotente ($P_\psi^2 = P_\psi$), vemos que $P_\psi |\varphi\rangle$ es un autovector de P_ψ asociado al autovalor 1:

$$P_\psi(P_\psi |\varphi\rangle) = P_\psi^2 |\varphi\rangle = P_\psi |\varphi\rangle = 1 \cdot (P_\psi |\varphi\rangle)$$

y que $(\mathbf{1} - P_\psi) |\varphi\rangle$ es un autovector de P_ψ asociado al autovalor 0:

$$P_\psi((\mathbf{1} - P_\psi) |\varphi\rangle) = (P_\psi - P_\psi^2) |\varphi\rangle = 0 = 0 \cdot ((\mathbf{1} - P_\psi) |\varphi\rangle)$$

A.3.3. Conjuntos de observables que conmutan

Teoremas

Teorema A.1 Si dos operadores A y B conmutan, y si $|\psi\rangle$ es un autovector de A , $B|\psi\rangle$ es también un autovector de A , asociado al mismo autovalor

Demostración

Por ser $|\psi\rangle$ es un autovector de A , sabemos que se cumple:

$$A|\psi\rangle = a|\psi\rangle$$

Aplicando B a ambos lados de la ecuación, obtenemos:

$$BA|\psi\rangle = aB|\psi\rangle$$

Y teniendo en cuenta que $BA = AB$ (dado que A y B conmutan):

$$A(B|\psi\rangle) = BA|\psi\rangle = aB|\psi\rangle = a(B|\psi\rangle)$$

Igualdad que pone de manifiesto que $B|\psi\rangle$ es un autovector de A , asociado al autovalor a . □

Teorema A.2 Si dos observables A y B conmutan, y si $|\psi_1\rangle$ y $|\psi_2\rangle$ son dos autovectores de A asociados a autovalores diferentes, el elemento matriz $\langle\psi_1|B|\psi_2\rangle$ es cero.

Demostración

Por ser $|\psi_1\rangle$ y $|\psi_2\rangle$ autovectores de A , sabemos que se tiene:

$$\begin{aligned} A|\psi_1\rangle &= a_1|\psi_1\rangle \\ A|\psi_2\rangle &= a_2|\psi_2\rangle \end{aligned}$$

Por el teorema (2.1), tenemos que $B|\psi_2\rangle$ es un autovector de A asociado al autovalor a_2 , dado que A y B conmutan. $B|\psi_2\rangle$ es por tanto ortogonal al autovector $|\psi_1\rangle$ de A asociado al autovalor $a_1 \neq a_2$, y por tanto el producto escalar de estos dos autovectores es nulo:

$$\langle\psi_1|B|\psi_2\rangle = 0$$

□

Teorema A.3 Si dos observables A y B conmutan, se puede construir una base ortonormal del espacio de estados que está asociado simultáneamente a A y B .

Demostración

Como A es un observable, existe al menos un sistema ortonormal de autovectores de A que forman una base en el espacio de estados. Denotaremos esos vectores por $|u_n^i\rangle$:

$$A|u_n^i\rangle = a_n|u_n^i\rangle; \quad n = 1, 2, \dots \quad i = 1, 2, \dots, g_n$$

g_n es el grado de degeneración del autovalor a_n , esto es, la dimensión del correspondiente subespacio asociado a él \mathcal{E}_n . Tenemos:

$$\langle u_n^i | u_{n'}^{i'} \rangle = \delta_{nn'} \delta_{ii'}$$

Veamos cómo se vería entonces la matriz que representa B en la base $\{|u_n^i\rangle\}$.

Sabemos que los elementos matriz $\langle u_m^i | B | u_n^i \rangle$ son nulos cuando $n \neq n'$ (por otro lado, no podemos decir nada *a priori* de lo que pasa cuando $n = n'$ ó $i \neq i'$). Colocamos los vectores $|u_n^i\rangle$ de la base en el orden:

$$|u_1^1\rangle, |u_1^2\rangle, \dots, |u_1^{g_1}\rangle \quad ; \quad |u_2^1\rangle, \dots, |u_2^{g_2}\rangle \quad ; \quad |u_3^1\rangle, \dots$$

Obtenemos entonces para B una matriz “bloque-diagonal”, que evidencia el hecho de que el subespacio asociado \mathcal{E}_n es globalmente invariante bajo la acción de B .

Resultan dos casos:

1. Cuando a_n es un autovalor no degenerado de A , existe sólo un autovector $|u_n\rangle$ de A , asociado al autovalor a_n (el superíndice i en $|u_n\rangle$ es innecesario): la dimensión g_n de \mathcal{E}_n es por tanto igual a 1. Es decir, en la columna asociada a $|u_n\rangle$ el resto de elementos son nulos, y la matriz que representa a B ahora es un número. Esto expresa el hecho de que $|u_n\rangle$ es un autovector común a A y B .
2. Cuando a_n es un autovalor degenerado de A ($g_n > 1$), el “bloque” que representa B en \mathcal{E}_n no es, en general, diagonal: los $|u_n^i\rangle$ no son, en general, autovectores de B .

Puede verse, sin embargo, que como la acción de A sobre cada uno de los g_n vectores $|u_n^i\rangle$ se reduce a simplemente multiplicar por a_n , la matriz que representa la restricción de A dentro de \mathcal{E}_n es igual a $a_n I$ (donde I es la matriz unitaria $g_n \times g_n$). Esto muestra el hecho de que un ket arbitrario de \mathcal{E}_n es un autovector de A asociado al autovalor a_n . La elección en \mathcal{E}_n de una base $\{|u_n^i\rangle; i = 1, 2, \dots, g_n\}$ es por tanto arbitraria. Cualquiera que sea la base, la matriz que representa A en \mathcal{E}_n es siempre diagonal e igual a $a_n I$. Usaremos esta propiedad para obtener una base de \mathcal{E}_n compuesta por vectores que sean también autovectores de B .

La matriz que representa B en \mathcal{E}_n , cuando la base elegida es

$$|u_n^i\rangle; i = 1, 2, \dots, g_n$$

tiene como elementos:

$$\beta_{ij}^{(n)} = \langle u_n^i | B | u_n^j \rangle$$

Esta matriz es hermítica ($\beta_{ji}^{(n)*} = \beta_{ij}^{(n)}$), dado que B es un operador hermítico. Es por tanto diagonalizable, es decir, se puede encontrar en \mathcal{E}_n una nueva base $\{|v_n^i\rangle; i = 1, 2, \dots, g_n\}$ en la que B esté representada por una matriz diagonal

$$\langle v_n^i | B | v_n^j \rangle = \beta_i^{(n)} \delta_{ij}$$

Esto significa que en \mathcal{E}_n los vectores de la nueva base son autovectores de B :

$$B |v_n^i\rangle = \beta_i^{(n)} |v_n^i\rangle$$

Como hemos visto, estos vectores son autovectores de A asociados a un autovalor a_n dado que pertenecen a \mathcal{E}_n . Destaquemos el hecho de que los autovectores de A asociados con

autovalores degenerados no son necesariamente autovectores de B . Lo que acabamos de ver es que siempre es posible elegir, en todo subespacio de A asociado a un autovalor, una base de autovectores común a A y B .

Si efectuamos esta operación en todo el subespacio \mathcal{E}_n , obtenemos una base de \mathcal{E} , formada por autovectores comunes a A y B . El teorema queda por tanto probado.

□

- Si existe una base de autovectores comunes a A y B , los dos observables conmutan.

Demostración

Denotamos por $|u_{n,p}^i\rangle$ a los autovectores comunes de A y B :

$$A |u_{n,p}^i\rangle = a_n |u_{n,p}^i\rangle; \quad B |u_{n,p}^i\rangle = b_p |u_{n,p}^i\rangle;$$

Pudiendo así expresar:

$$\begin{aligned} AB |u_{n,p}^i\rangle &= b_p A |u_{n,p}^i\rangle = b_p a_n |u_{n,p}^i\rangle \\ BA |u_{n,p}^i\rangle &= a_n B |u_{n,p}^i\rangle = a_n b_p |u_{n,p}^i\rangle \end{aligned}$$

De lo que se deduce:

$$AB |u_{n,p}^i\rangle - BA |u_{n,p}^i\rangle = [A, B] |u_{n,p}^i\rangle = 0, \quad \forall i, n, p.$$

Como hemos supuesto que los $|u_{n,p}^i\rangle$ forman base, no pueden ser todos nulos, y por tanto ha de ser $[A, B] = 0$, es decir, A y B conmutativos.

□

Apéndice B

Apéndice. Postulados

B.1. Descripción de los postulados

B.1.1. Principio de la descomposición espectral

Formulación del cuarto postulado

El cuarto postulado se encarga de la predicción probabilística del resultado de una medida.

Pero supuesto un sistema cuyo estado, en un tiempo dado, se caracteriza por un ket normalizado $|\psi\rangle$; dicha predicción de la medida de una cantidad física \mathcal{A} asociada al observable A , en ese instante, se llevará a cabo de una forma u otra dependiendo de si el espectro es o no discreto, y en caso de serlo, de si es o no degenerado.

Así, tenemos los siguientes casos:

1. Caso de un espectro discreto no degenerado

Supongamos que el espectro de A es totalmente discreto, y que los autovalores que lo componen son todos no degenerados. Entonces cada autovalor determina unívocamente un autovector (salvo producto por escalar), y por ser A un observable, el conjunto de los autovectores constituye una base del espacio de estados \mathcal{E} . Es decir, $\forall |\psi\rangle \in \mathcal{E}$:

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |u_n\rangle \quad \text{con los } |u_n\rangle \text{ tales que} \quad A |u_n\rangle = a_n |u_n\rangle$$

donde a_n son los autovalores del observable A .

Recordemos que la probabilidad de encontrar una partícula, en un instante t , en un volumen $d\mathbf{r} = dx dy dz$, venía determinada por la función de onda de dicha partícula, $\psi(\mathbf{r}, t)$, y era igual a: $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\mathbf{r}$.

Así, postulamos ahora que la probabilidad $\mathcal{P}(a_n)$ de encontrar a_n cuando medimos \mathcal{A} es:

$$\mathcal{P}(a_n) = |c_n|^2 = |\langle u_n | \psi \rangle|^2$$

2. Caso general de un espectro discreto

Supongamos que en el espectro de A existen autovalores a_n que sí que son degenerados. A cada uno de ellos está asociado más de un autovector $|u_n^i\rangle$, y por tanto lo que tenemos $\forall |\psi\rangle \in \mathcal{E}$ en este caso es:

$$|\psi\rangle = \sum_n \sum_{i=1}^{g_n} c_n^i |u_n^i\rangle \quad \text{con los } |u_n^i\rangle \text{ tales que} \quad A |u_n^i\rangle = a_n |u_n^i\rangle; \quad i = 1, 2, \dots, g_n$$

Postulamos ahora por tanto, que la probabilidad $\mathcal{P}(a_n)$ de encontrar a_n cuando medimos \mathcal{A} es:

$$\mathcal{P}(a_n) = \sum_{i=1}^{g_n} |c_n^i|^2 = \sum_{i=1}^{g_n} |\langle u_n^i | \psi \rangle|^2$$

Fórmula que generaliza el caso anterior.

3. Caso de un espectro continuo

Supongamos ahora que el espectro de A es totalmente continuo, y pos de la simplicidad, supongamos también que los autovalores que lo componen son todos no degenerados. Entonces cada autovalor determina unívocamente un autovector (salvo producto por escalar), y por ser A un observable, el conjunto de los autovectores constituye una base del espacio de estados \mathcal{E} . Es decir, $\forall |\psi\rangle \in \mathcal{E}$:

$$|\psi\rangle = \int d\alpha c(\alpha) |v_\alpha\rangle \quad \text{con los } |v_\alpha\rangle \text{ tales que} \quad A |v_\alpha\rangle = \alpha |v_\alpha\rangle$$

donde los α son los autovalores del observable A .

Como los posibles resultados de una medida de \mathcal{A} forman un conjunto continuo, debemos definir un densidad de probabilidad, como hicimos para la interpretación de la función de onda de una partícula [B-2 del capítulo I]. La probabilidad $d\mathcal{P}(\alpha)$ de obtener un valor que se encuentre entre α y $\alpha + d\alpha$ viene dada por:

$$d\mathcal{P}(\alpha) = \rho(\alpha) d\alpha = |c(\alpha)|^2 d\alpha = |\langle v_\alpha | \psi \rangle|^2 d\alpha$$

Nótese que las reglas de cuantización son consistentes con la interpretación probabilística de la función de onda.

En efecto, la probabilidad de que una medida de su posición nos dé un resultado entre x y $x + dx$ es igual a:

$$d\mathcal{P}(x) = |\langle x | \psi \rangle|^2 dx = |\psi(x)|^2 dx$$

donde x es un autovector del observable X , y $|x\rangle$ el autovalor al que está asociado.

La probabilidad $\mathcal{P}(a_n)$ no depende de la elección de la base

El cuarto postulado de la mecánica cuántica, en el caso general de un espectro discreto (que puede ser o no degenerado), se enuncia del siguiente modo:

Cuarto postulado: Caso general de un espectro discreto:

Cuando medimos la cantidad física \mathcal{A} en un sistema en el estado normalizado $|\psi\rangle$, la probabilidad $\mathcal{P}(a_n)$ de obtener el autovalor a_n del observable correspondiente A es:

$$\mathcal{P}(a_n) = \sum_{i=1}^{g_n} |\langle u_n^i | \psi \rangle|^2$$

donde g_n es el grado de degeneración de a_n y $\{|u_n^i\rangle\}$ ($i = 1, 2, \dots, g_n$) es un conjunto ortonormal de vectores que forman una base en el subespacio \mathcal{E}_n asociado al autovalor a_n de A .

Veamos que esta probabilidad $\mathcal{P}(a_n)$ es independiente de la base $\{|u_n^i\rangle\}$ del subespacio de estados \mathcal{E}_n que se elija.

Sea $|\psi_n\rangle$ la proyección de $|\psi\rangle$ sobre \mathcal{E}_n :

$$|\psi_n\rangle = \sum_{i=1}^{g_n} c_n^i |u_n^i\rangle = \sum_{i=1}^{g_n} |u_n^i\rangle \langle u_n^i | \psi \rangle$$

donde aparece el proyector sobre \mathcal{E}_n :

$$P_n = \sum_{i=1}^{g_n} |u_n^i\rangle \langle u_n^i| \quad \Longrightarrow \quad |\psi_n\rangle = P_n |\psi\rangle$$

Y resulta que:

$$\langle \psi_n | \psi_n \rangle = \sum_{i=1}^{g_n} |c_n^i|^2 = \sum_{i=1}^{g_n} |\langle u_n^i | \psi \rangle|^2 = \mathcal{P}(a_n)$$

Es decir, $\mathcal{P}(a_n)$ es el cuadrado de la norma de $|\psi_n\rangle = P_n |\psi\rangle$, que es la proyección de $|\psi\rangle$ sobre \mathcal{E}_n , y que no depende de la base que elijamos en \mathcal{E}_n . Como P_n es un proyector, y es hermítico, se tiene:

$$\mathcal{P}(a_n) = \langle \psi | P_n^t P_n | \psi \rangle = \langle \psi | P_n | \psi \rangle$$

Cómo afecta un factor fase a las predicciones físicas

Veamos que el cuarto postulado trae como consecuencia el siguiente hecho:

Un factor fase global no afecta a las predicciones físicas, es decir: para los kets $|\psi'\rangle = e^{i\theta} |\psi\rangle$, o $|\psi''\rangle = \alpha e^{i\theta} |\psi\rangle$, las predicciones serán exactamente las mismas que para el ket $|\psi\rangle$, $\forall \theta \in \mathbb{R}$, $\alpha \in \mathbb{C}$. Pero las fases relativas a los coeficientes de una combinación lineal sí pueden afectar, esto es: en general, el ket $|\psi'\rangle = \lambda_1 e^{i\theta_1} |\psi_1\rangle + \lambda_2 e^{i\theta_2} |\psi_2\rangle$ no describe el mismo estado físico que el ket $|\psi\rangle = \lambda_1 |\psi_1\rangle + \lambda_2 |\psi_2\rangle$, con $\theta_1, \theta_2 \in \mathbb{R}$, y $\lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{C}$.

Demostración

Por un lado, si tenemos los dos kets $|\psi\rangle$ y $|\psi'\rangle = e^{i\theta} |\psi\rangle$, se cumple que:

$$\langle \psi' | \psi' \rangle = \langle \psi | e^{-i\theta} e^{i\theta} | \psi \rangle = \langle \psi | \psi \rangle$$

es decir, $|\psi'\rangle$ estará normalizado si lo está $|\psi\rangle$, puesto que sus normas coinciden. Por tanto, las probabilidades predichas para una medida arbitraria son las mismas para $|\psi\rangle$ que para $|\psi'\rangle$, dado que, para cualquier $|u_n^i\rangle$:

$$|\langle u_n^i | \psi' \rangle|^2 = |e^{i\theta} \langle u_n^i | \psi \rangle|^2 = |\langle u_n^i | \psi \rangle|^2$$

Si ahora tenemos los kets $|\psi\rangle$ y $|\psi''\rangle = \alpha e^{i\theta} |\psi\rangle$, se tiene:

$$\langle \psi'' | \psi'' \rangle = \langle \psi | |\alpha|^2 | \psi \rangle = |\alpha|^2 \langle \psi | \psi \rangle$$

Pero como la suma de las probabilidades ha de ser uno, en el cálculo de las predicciones físicas se normalizará el ket, generando un factor que divida por $|\alpha|^2$, y que por tanto, se anularía con el que nos acaba de salir, haciendo de nuevo coincidentes las predicciones para estos dos kets que hemos considerado.

Por otro lado, si el ket ante el que nos encontramos es una combinación lineal de kets, por ejemplo:

$$|\psi\rangle = \lambda_1 |\psi_1\rangle + \lambda_2 |\psi_2\rangle \quad \lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{C}$$

aunque $e^{i\theta_1} |\psi_1\rangle$ represente el mismo estado físico que $|\psi_1\rangle$, y $e^{i\theta_2} |\psi_2\rangle$ el mismo que $|\psi_2\rangle$, en general:

$$|\psi'\rangle = \lambda_1 e^{i\theta_1} |\psi_1\rangle + \lambda_2 e^{i\theta_2} |\psi_2\rangle$$

no representa el mismo estado físico que $|\psi\rangle$, dado que en cálculo de la norma y las probabilidades, al no ser el factor común, no se darán las cancelaciones necesarias para la coincidencia.

□

B.1.2. Reducción del paquete de ondas

Gracias al cuarto postulado, si conocemos el ket $|\psi\rangle$ que representa el estado del sistema, podemos predecir las probabilidades de obtener los diferentes resultados posibles al medir una cantidad física \mathcal{A} . $|\psi\rangle$ representa el estado del sistema inmediatamente antes de medirlo, pero tras realizar la primera medida, no puede mantenerse invariante la función de estado, puesto que ya no tendría sentido hablar de probabilidades para los posibles resultados de esa primera medida, en tanto que hemos obtenido ya un resultado concreto (lo que aporta probabilidad 1 a éste y anula la del resto de posibles valores).

Es por esto que vamos a estudiar cómo ha de ser el nuevo vector de estado en los casos en los que una primera medida ya realizada nos aporte esta información adicional.

Supongamos que el resultado de la primera medida de \mathcal{A} es el autovalor a_n .

Si a_n es no degenerado, hemos postulado que el estado del sistema después de haber obtenido el autovalor a_n (y antes de haber tenido tiempo de evolucionar) será el autovector asociado a él, $|u_n\rangle$.

Si, por el contrario, a_n sí es un autovalor degenerado, el estado del sistema inmediatamente antes de hacer la medida era:

$$|\psi\rangle = \sum_n \sum_{i=1}^{g_n} c_n^i |u_n^i\rangle = \sum_n |\psi_n\rangle$$

donde $|\psi_n\rangle$ es la proyección de $|\psi\rangle$ sobre el subespacio de estados \mathcal{E}_n asociado a a_n , es decir $P_n |\psi\rangle$. Por tanto, tras esta primera medida (sin dar tiempo a que el sistema evolucione), el estado del sistema estará forzado a pertenecer a \mathcal{E}_n (puesto que será siempre un autovector de A asociado al autovalor a_n), y podemos escribirlo:

$$|\psi'\rangle = \sum_{i=1}^{g_n} c_n^i |u_n^i\rangle = |\psi_n\rangle = P_n |\psi\rangle$$

Como la norma de este nuevo ket podría ser distinta de 1, en pos de la simplicidad, lo reescribimos normalizado:

$$|\psi'\rangle = \frac{P_n |\psi\rangle}{\sqrt{\langle\psi|P_n|\psi\rangle}}$$

B.2. Medida de los observables

B.2.1. Valor medio de un observable en un estado dado

El valor medio del observable A en el estado $|\psi\rangle$, si $|\psi\rangle$ está normalizado, $\langle A \rangle_\psi$, viene dado por la fórmula:

$$\langle A \rangle_\psi = \langle\psi|A|\psi\rangle$$

Demostración

Sea A un observable cuyo espectro es totalmente discreto, y sea $\mathcal{N}(a_n)$ el número de veces que se obtiene el autovalor a_n al medir N veces A (estando el sistema en el estado $|\psi\rangle$ todas las veces). Por tanto, tenemos que el promedio de los resultados obtenidos en esos N experimentos es:

$$\frac{1}{N} \sum_n a_n \mathcal{N}(a_n) \quad \text{con} \quad \sum_n \mathcal{N}(a_n) = N$$

El porcentaje de veces que aparece a_n en N experimentos, $\mathcal{N}(a_n)/N$, se aproxima a la probabilidad $\mathcal{P}(a_n)$ a medida que aumenta N . Por tanto, aplicando esto a la expresión que acabamos de ver para el valor medio, obtenemos:

$$\langle A \rangle_\psi = \sum_n a_n \mathcal{P}(a_n)$$

Sustituyendo la expresión de $\mathcal{P}(a_n)$ en términos de los $|u_n^i\rangle$, y teniendo en cuenta que $A|u_n^i\rangle = a_n|u_n^i\rangle$ (por ser a_n un autovalor de A)

$$\begin{aligned} \langle A \rangle_\psi &= \sum_n a_n \sum_{i=1}^{g_n} \langle\psi|u_n^i\rangle \langle u_n^i|\psi\rangle = \sum_n \sum_{n=1}^{g_n} \langle\psi|a_n|u_n^i\rangle \langle u_n^i|\psi\rangle = \\ &= \sum_n \sum_{n=1}^{g_n} \langle\psi|A|u_n^i\rangle \langle u_n^i|\psi\rangle = \langle\psi|A \left[\sum_n \sum_{n=1}^{g_n} |u_n^i\rangle \langle u_n^i| \right] |\psi\rangle = \langle\psi|A|\psi\rangle \end{aligned}$$

dado que la expresión que aparece entre corchetes representa la relación de cierre de la base ortonormal $\{|u_n^i\rangle\}$, que es igual a la unidad.

Para el caso de un espectro continuo (también supuesto no degenerado, por simplicidad), procedemos de modo análogo. Llamamos ahora $d\mathcal{N}(\alpha)$ al número de experimentos que dan un resultado entre α y $\alpha + d\alpha$, teniendo así:

$$\begin{aligned} \langle A \rangle_\psi &= \int \alpha d\mathcal{P}(\alpha) = \int \alpha \langle\psi|v_\alpha\rangle \langle v_\alpha|\psi\rangle d\alpha = \\ &= \int \langle\psi|A|v_\alpha\rangle \langle v_\alpha|\psi\rangle d\alpha = \langle\psi|A \left[\int d\alpha |v_\alpha\rangle \langle v_\alpha| \right] |\psi\rangle = \langle\psi|A|\psi\rangle \end{aligned}$$

□

B.2.2. Relaciones de incertidumbre a partir de la desviación cuadrática media

Vamos a probar que puede deducirse el principio de incertidumbre de Heisenberg para los operadores \mathbf{R} y \mathbf{P} a partir de la definición de la desviación cuadrática media.

Demostración

Consideremos el ket definido como combinación de \mathbf{R} y \mathbf{P} del siguiente modo

$$|\varphi\rangle = (\mathbf{R} + i\lambda\mathbf{P})|\psi\rangle \quad \text{con } \lambda \in \mathbb{R}$$

El cuadrado de la norma del ket ha de ser siempre positivo, por tanto, podemos establecer una desigualdad

$$\begin{aligned} \langle\varphi|\varphi\rangle &= \langle\psi|(\mathbf{R} - i\lambda\mathbf{P})(\mathbf{R} + i\lambda\mathbf{P})|\psi\rangle = \\ &= \langle\psi|\mathbf{R}^2|\psi\rangle + \langle\psi|(i\lambda\mathbf{R}\mathbf{P} - i\lambda\mathbf{R}\mathbf{P})|\psi\rangle + \langle\psi|\lambda^2\mathbf{P}^2|\psi\rangle = \\ &= \langle\mathbf{R}^2\rangle + i\lambda\langle[\mathbf{R}, \mathbf{P}]\rangle + \lambda^2\langle\mathbf{P}^2\rangle = \langle\mathbf{R}^2\rangle - \lambda\hbar + \lambda^2\langle\mathbf{P}^2\rangle \geq 0 \end{aligned}$$

Por tanto, el discriminante de esta ecuación de segundo grado ha de ser menor o igual que cero, esto es:

$$\hbar^2 - 4\langle\mathbf{R}^2\rangle\langle\mathbf{P}^2\rangle \geq 0 \quad \Longrightarrow \quad \langle\mathbf{R}^2\rangle\langle\mathbf{P}^2\rangle \geq \frac{\hbar^2}{4}$$

Denotando como \mathbf{R}' y \mathbf{P}' a

$$\mathbf{R}' = \mathbf{R} - \langle\mathbf{R}\rangle = \mathbf{R} - \langle\psi|\mathbf{R}|\psi\rangle \quad \text{y} \quad \mathbf{P}' = \mathbf{P} - \langle\mathbf{P}\rangle = \mathbf{P} - \langle\psi|\mathbf{P}|\psi\rangle$$

vemos que \mathbf{R}' y \mathbf{P}' son también observables conjugados, así que por las relaciones de conmutación canónicas

$$[\mathbf{R}', \mathbf{P}'] = [\mathbf{R}, \mathbf{P}] = i\hbar$$

y por tanto podemos aplicar la desigualdad a la que habíamos llegado, al caso de \mathbf{R}' y \mathbf{P}' , teniendo

$$\langle\mathbf{R}'^2\rangle\langle\mathbf{P}'^2\rangle \geq \frac{\hbar^2}{4}$$

Por como habíamos definido \mathbf{R}' y \mathbf{P}' , la desviación cuadrática media de éstos será, respectivamente

$$\Delta\mathbf{R} = \sqrt{\langle\mathbf{R}'^2\rangle} \quad \text{y} \quad \Delta\mathbf{P} = \sqrt{\langle\mathbf{P}'^2\rangle}$$

Y por tanto podemos afirmar que se cumple la desigualdad

$$\Delta\mathbf{R} \cdot \Delta\mathbf{P} \geq \frac{\hbar}{2}$$

□

B.3. Aplicaciones físicas de la ecuación de Schrödinger

B.3.1. La norma del vector de estado se conserva

Vamos a ver que el hecho de que el operador de Hamilton $H(t)$ que aparece en la ecuación de Schrödinger sea hermítico, implica que el cuadrado de la norma del vector de estado, $\langle\psi(t)|\psi(t)\rangle$, es independiente del tiempo.

Demostración

Sabemos que $\langle \psi(t) | \psi(t) \rangle$ será constante a lo largo de t si y sólo si su derivada respecto de t es nula.

$$\frac{d}{dt} \langle \psi(t) | \psi(t) \rangle = \left[\frac{d}{dt} \langle \psi(t) | \right] | \psi(t) \rangle + \langle \psi(t) | \left[\frac{d}{dt} | \psi(t) \rangle \right]$$

es la expresión de la derivada de la norma al cuadrado.

Por un lado, por la ecuación de Schrödinger, tenemos:

$$\frac{d}{dt} | \psi(t) \rangle = \frac{1}{i\hbar} H(t) | \psi(t) \rangle$$

Y por otro lado, tomando el conjugado hermítico a ambos lados, y teniendo en cuenta que H es hermítico por ser un observable, obtenemos:

$$\frac{d}{dt} \langle \psi(t) | = -\frac{1}{i\hbar} \langle \psi(t) | H(t) = -\frac{1}{i\hbar} \langle \psi(t) | H(t)$$

Por tanto, llegamos a lo que queríamos:

$$\frac{d}{dt} \langle \psi(t) | \psi(t) \rangle = -\frac{1}{i\hbar} \langle \psi(t) | H(t) | \psi(t) \rangle + \frac{1}{i\hbar} \langle \psi(t) | H(t) | \psi(t) \rangle = 0$$

□

B.3.2. Evolución temporal del valor medio de un observable**Ecuación de la evolución temporal del valor medio**

La evolución, a lo largo del tiempo t , del valor medio de un observable A , viene descrita por la siguiente fórmula general:

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [A, H(t)] \rangle + \left\langle \frac{\partial A}{\partial t} \right\rangle$$

Demostración

Para estudiar esta evolución habremos de derivar respecto de t , obteniendo:

$$\frac{d}{dt} \langle \psi(t) | A(t) | \psi(t) \rangle = \left[\frac{d}{dt} \langle \psi(t) | \right] A(t) | \psi(t) \rangle + \langle \psi(t) | A(t) \left[\frac{d}{dt} | \psi(t) \rangle \right] + \langle \psi(t) | \frac{\partial A}{\partial t} | \psi(t) \rangle$$

Del mismo modo que en estudio de la evolución temporal del sistema, por la ecuación de Schrödinger, y teniendo en cuenta que H es hermítico, tenemos:

$$\frac{d}{dt} \langle \psi(t) | A(t) | \psi(t) \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle \psi(t) | [A(t)H(t) - H(t)A(t)] | \psi(t) \rangle + \langle \psi(t) | \frac{\partial A}{\partial t} | \psi(t) \rangle$$

de lo que podemos concluir:

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [A, H(t)] \rangle + \left\langle \frac{\partial A}{\partial t} \right\rangle$$

□

Bibliografía

Este trabajo se apoya principalmente en [1]. Aún así, las referencias [2] y [3] han sido también sumamente útiles para mejorar la comprensión y redacción de algunos conceptos, y para extraer las ideas principales de algunas demostraciones, así como aclaraciones del formalismo. En ellos puede encontrarse también información más detallada acerca del contexto histórico.

- [1] COHEN-TANNOUJDI, CLAUDE; DIU, BERNARD; LALOË, FRANCK. - *Quantum mechanics*. 2005 - Volúmenes I y II
- [2] GALINDO, ALBERTO; PASCUAL, PEDRO. - *Mecánica cuántica*. Madrid: Alhambra, 1978 - Volumen I
- [3] SÁNCHEZ DEL RÍO, CARLOS, ET AL. - *Física cuántica. Ciencia y Técnica*. 2002

Webgrafía

Las referencias web [1], [4], y [5], se han empleado principalmente para la introducción histórica. En [2], y [3], nos hemos apoyado para hablar de la mecánica cuántica en la actualidad. Y por último, [6], [7], y [8], han sido útiles la comprensión y redacción de algunos conceptos y definiciones.

- [1] SIDNEY PERKOWITZ - “La física cuántica, para entenderla por fin.” - 26 de septiembre de 2014
<http://www.quo.es/ciencia/la-fisica-cuantica-para-entenderla-por-fin>
- [2] OSWEL ALBARRAN - “Mecánica Cuántica.” Monografía. - 11 de marzo de 2010
http://www.monografias.com/usuario/perfiles/oswel_albarran/monografias

- [3] EL ESPEJO GÓTICO - “El relato de Borges que se anticipó a la física cuántica.”
<http://elespejogotico.blogspot.com.es/2016/12/el-relato-de-borges-que-se-anticipola.html>
- [4] WIKIQUOTE - “Mecánica cuántica.”
https://es.wikiquote.org/wiki/Mecánica_cuántica
- [5] WIKIPEDIA - “Interpretación de Copenhague.”
https://es.wikipedia.org/wiki/Interpretación_de_Copenhague
- [6] WIKIPEDIA - “Relación de indeterminación de Heisenberg.”
https://es.wikipedia.org/wiki/Relación_de_indeterminación_de_Heisenberg
- [7] WIKIPEDIA - “Ecuación de Schrödinger.”
https://es.wikipedia.org/wiki/Ecuación_de_Schrödinger
- [8] WIKIPEDIA - “Espín.”
<https://es.wikipedia.org/wiki/Espín>

