Tema 1: Teoría cuántica:

Operadores

Estructura de la Materia
Licenciatura en Química
3° año

2024

GV Ferrari

Operadores

- Ecuación de Schrödinger: $\hat{H}\Psi = E\Psi$

- $\hat{H}$ es un operador:

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

- Un operador es un elemento que indica una operación matemática a realizar sobre una función.

- En mecánica cuántica los observables físicos (posición, momento lineal, momento angular, energía, etc.) son representados por operadores

- El operador $\hat{H}$ corresponde al observable energía total del sistema

Propiedades de los operadores

- Suma y diferencia:

$$\left(\hat{A} + \hat{B}\right) f_{(x)} = \hat{A}\, f_{(x)} + \hat{B}\, f_{(x)}$$

$$\left(\hat{A} - \hat{B}\right) f_{(x)} = \hat{A}\, f_{(x)} - \hat{B}\, f_{(x)}$$

- Producto

$$\hat{A}\, \hat{B}\, f_{(x)} = \hat{A}\left(\hat{B}\, f_{(x)}\right)$$

- Operadores iguales

$$\hat{A} f_{(x)} = \hat{B}\, f_{(x)} \quad para\ toda \quad f_{(x)}$$

Propiedades de los operadores

- Cuadrado: $\hat{A}^2 = \hat{A}\,\hat{A}$
- Propiedad asociativa: $\hat{A}\left(\hat{B}\,\hat{C}\right) = \left(\hat{A}\hat{B}\right)\hat{C}$
- CONMUTACIÓN

$$\left[\hat{A},\hat{B}\right] = \hat{A}\,\hat{B} - \hat{B}\,\hat{A}$$

$$\left[\hat{A},\hat{B}\right] = 0 \qquad \textit{los operadores conmutan}$$

$$\left[\hat{A},\hat{B}\right] \neq 0 \qquad \textit{los operadores NO conmutan}$$

- LINEALES

$$\hat{A}\left[f_{(x)} + g_{(x)}\right] = \hat{A}\,f_{(x)} + \hat{A}\,g_{(x)}$$

$$\hat{A}\left[c\,f_{(x)}\right] = c\,\hat{A}\,f_{(x)}$$

¿Cómo obtenemos información utilizando operadores?

- La Ecuación de Schrödinger es una ecuación de autovalores:

$\hat{\Omega}$	Ψ	$=$	ω	Ψ
(operador)	(función)		(factor constante)	(función)
	Autofunción		Autovalor	
	Función propia		Valor propio	
	Eigenfunción		Eigenvalor	

Entonces: si conozco tanto la Ψ de un sistema como el operador correspondiente a un observable y la Ψ es autofunción del operador podemos predecir el valor de esa propiedad reconociendo el autovalor en esta ecuación.

IMPORTANTE:

Resolver la Ec. de Schrödinger significa encontrar los autovalores y las autofunciones del operador $\hat{H}$ del sistema

- Obtenga las funciones y los valores propios del operador $\hat{A} = \frac{d}{dx}$

$$(\text{operador})(\text{función}) = (\text{factor constante})(\text{función})$$

$$\hat{A}\ \Psi = a\Psi$$

$$\frac{d}{dx}\Psi = a\ \Psi$$

Separamos variables e integramos:

$$\frac{1}{\Psi}\frac{d\Psi}{dx} = a \qquad \Rightarrow \int \frac{1}{\Psi}d\Psi = \int a\ dx$$

$$\ln \Psi = a\ x + c \quad \Rightarrow \Psi = e^{ax}\ e^{c} \qquad y\ considerando\ C = e^{c}$$

Encontramos: $\Psi = Ce^{ax}$

Entonces

- Las funciones propias del operador $\hat{A}$ son: $\Psi = Ce^{ax}$
- Los valores propios del operador $\hat{A}$ están dados por la constante a que puede tomar cualquier valor ya que no hay restricciones, todos los valores satisface la ecuación $\hat{A}\Psi = a\Psi$
- Para cada valor de a tenemos una función propia diferente
- Las Ψ con igual valor de a pero diferentes valores de C no son independientes entre sí

¿Cómo sabemos si una función es autofunción de un operador?

- ¿Es la función $\Psi = D\,e^{cx}$ autofunción del operador $\hat{A} = \frac{d}{dx}$? Si la respuesta es afirmativa indique el autovalor del operador:

(operador)(función)=(factor cte.)(función)

$$\hat{A}\Psi = a\Psi$$

$$\frac{d}{dx}(D\,e^{cx}) = D\frac{d}{dx}(e^{cx}) = Dc\,e^{cx} = c\;D\,e^{cx}$$

$$\underset{\text{Operador}}{\frac{d}{dx}}\underbrace{(D\,e^{cx})}_{\text{Función}} = \underset{\text{Autovalor}}{c}\;\underbrace{D\,e^{cx}}_{\text{Función}}$$

Pasos para conocer las propiedades u observables del sistema:

¿Conozco la Ψ del sistema?

¿Conozco el operador correspon-diente a un observable?

¿La Ψ es autofunción del operador?

Si la respuesta a las tres preguntas es si, entonces podemos predecir el valor de esa propiedad reconociendo el autovalor en la ecuación de autovalores

Operadores hermíticos

- Un aspecto importante de la Ec. de Schrödinger es que la constante E debe ser un valor real es decir que $E^* = E$ y, en consecuencia:

$$E = \int \Psi^* \left(\hat{H}\, \Psi\right) d\tau \quad y \quad E^* = \int \Psi \left(\hat{H}\, \Psi\right)^* d\tau$$

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

En forma general:

$$\int \Psi_1{}^* \left(\hat{H}\, \Psi_2\right) d\tau = \int \Psi_2 \left(\hat{H}\, \Psi_1\right)^* \, d\tau$$

Ψ_1 y Ψ_2 pueden ser funciones iguales o diferentes

Operadores hermíticos

$$\int \Psi_1{}^* \left(\hat{H}\,\Psi_2\right) d\tau = \int \Psi_2\left(\hat{H}\,\Psi_1\right)^* \; d\tau$$

- Otra forma de expresar la condición de hermiticidad es:

$$\int \Psi_j{}^* \left(\hat{\Omega}\,\Psi_i\right) dx = \left[\int \Psi_i{}^*\,\hat{\Omega}\,\Psi_j dx\right]^* \qquad con\; i\; = j\;\; o\; i \neq j$$

- En mecánica cuántica todos los operadores son hermíticos y lineales de forma que se cumplen dos propiedades:
  - Los autovalores obtenidos son reales
  - Sus autofunciones son ortogonales:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_i{}^*\,\Psi_j\; d\tau = 0\;\; para\;\; i \neq j$$

¿Y si la función no es autofunción de un operador?

- Solución de $\hat{H}\Psi = E\Psi$ para una partícula libre que se mueve paralela al eje x con V=0:

$$\Psi = 2A\cos kx \qquad E = \frac{k^2\hbar^2}{2m} \quad con\ A = B$$

Para conocer el momento lineal es necesario aplicar el operador

$$\widehat{p_x} = \frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}$$

$$\widehat{p_x}\Psi = p_x\Psi$$

$$\widehat{p_x}\Psi = \frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}(2A\cos kx) = -\frac{\hbar}{i}\ 2A\ sen\ kx$$

No es una ecuación de autovalores.

En estos casos la propiedad correspondiente no tiene un valor definido.

- Sin embargo, el valor de p_x no está completamente indefinido, usando la fórmula de Euler.

$$\Psi = 2A\cos kx = A\left(e^{ikx} + e^{-ikx}\right)$$

Y puedo escribir la función de onda del sistema como:

$$\Psi = Ae^{ikx} + Ae^{-ikx}$$

$$\Psi = Ae^{ikx} + Ae^{-ikx}$$

- Al aplicar el operador $\widehat{p_x}$ a esta función tenemos:

$$\widehat{p_x}\left(Ae^{ikx} + Ae^{-ikx}\right) = \left(+k\hbar\, Ae^{ikx}\right) + \left(-k\hbar Ae^{ikx}\right)$$

Autovalores: $+k\hbar$ y $-k\hbar$

Es decir, la función de onda del sistema, no es autofunción del operador $\widehat{p_x}$, pero está compuesta por dos funciones que sí son autofunciones del operador, la función de onda es una superposición de autofunciones del operador $\widehat{p_x}$.