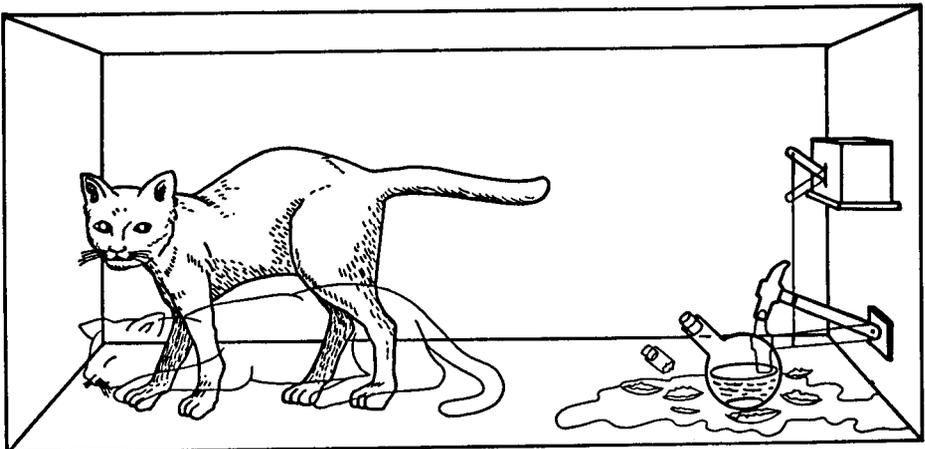


## 6

**Mecánica cuántica moderna**

*No tengo ninguna duda en decir que, desde el punto de vista filosófico, yo no creo en la existencia real de los átomos —tomando esta palabra en su sentido literal— como una partícula indivisible de materia. Espero que algún día encontremos, para lo que llamamos átomos, una representación mecánico-matemática que nos pueda explicar el peso atómico, la valencia y otras de las numerosas propiedades de los llamados átomos.*

F. A. KEKULÉ (1867)



## 6.0 INTRODUCCION

En capítulos precedentes hemos desarrollado los hechos ocurridos en el campo de la teoría cuántica de 1900 a 1925. A las aportaciones en este primer periodo se les ha dado el nombre de «vieja teoría cuántica». En estos años, aunque el desarrollo de la teoría fue rápido, no pudo sistematizarse. Hemos visto, por ejemplo, que en el campo de los átomos se logró un desarrollo teórico formal para el del hidrógeno, pero sólo con la ayuda de la espectroscopia pudieron encontrarse relaciones empíricas válidas para los demás, nuevos números cuánticos y hasta el principio de exclusión.

En este capítulo abordamos el segundo periodo de desarrollo de la teoría cuántica. Este parte, en 1923, con la hipótesis dual de Louis de Broglie, que tratamos en la sección 6.1. La sección 6.2 es un interludio físico-matemático para relacionar al lector con el movimiento ondulatorio, que tiene por objeto desembocar, en la sección 6.3, en la mecánica cuántica ondulatoria desarrollada por Schroedinger. A continuación, en la sección 6.4, abordamos la interpretación del cuadrado de la función de onda e, inmediatamente, entramos en una descripción de los problemas interpretativos de la mecánica cuántica, en la sección 6.5. Finalmente, la última sección se dedica a varios ejemplos simples de solución de la ecuación de Schroedinger, donde lo aprendido en las secciones precedentes pierde su carácter abstracto ante la aplicación.

### 6.1 NUESTRA CONCEPCION DUAL SOBRE LA NATURALEZA DE LA MATERIA

Con el capítulo anterior arribamos al inicio de la tercera década de este siglo, los años de 1920. Veinticinco años antes había sido descubierto el electrón, y éste seguía siendo considerado como una partícula material.

Como veremos en el curso de este capítulo, en esa misma década habría de modificarse de raíz nuestra concepción acerca de la naturaleza del electrón y, en general, de todas las partículas del microcosmos. Por lo pronto, en esta sección presentamos la proposición de De Broglie (Sec. 6.1.1) y su posterior verificación experimental (Sec. 6.1.2). En efecto, hoy no tenemos la menor duda de que los electrones no siguen el comportamiento de las partículas clásicas. Existe una abrumadora evidencia experimental de que, bajo ciertas condiciones, su comportamiento se asemeja al de las ondas, mientras que en otros casos guarda más similitud con el de los corpúsculos clásicos.

El problema para describir la naturaleza real de los electrones es que no contamos con un símil macroscópico de ellos. Nada en nuestro mundo cotidiano presenta tan extraño comportamiento. Por ello, hemos tenido que recurrir a dos descripciones que nos son comunes: la de un corpúsculo y la de una onda.

No es válido, por tanto, asegurar que el electrón *ES* un corpúsculo y una onda, que tiene una naturaleza dual. Creemos más adecuado reconocer que la dualidad existe en nuestra concepción de los electrones más que en el electrón mismo, lo que es enteramente diferente.

### 6.1.1 La hipótesis de De Broglie. Ondas piloto

Para empezar, resumamos brevemente cuál fue el derrotero que sufrió la concepción acerca de la naturaleza de la luz. Este dilema se prolongó durante siglos. Newton consideraba que la luz estaba compuesta de corpúsculos que viajaban muy rápidamente, pero al iniciarse el siglo XIX los experimentos de interferencia, realizados por Thomas Young (1773-1829), mostraron su naturaleza ondulatoria. Ello fue confirmado con la teoría electromagnética de Maxwell y su posterior verificación experimental, por Hertz, en 1889.

Como analizamos en el segundo capítulo (Sec. 2.9), esta última interpretación habría de modificarse en este siglo con la proposición de Einstein sobre el cuanto de luz, en 1905, y la demostración experimental de Compton, en 1923, respecto al carácter corpuscular de los fotones, cuya cantidad de movimiento resultó ser la prevista por la teoría, o sea,

$$p_f = h/\lambda. \quad (6-1)$$

Entonces, la luz parecía satisfacer dos conjuntos de propiedades: las de los corpúsculos y las de las ondas, aunque uno y otro parecían estar en conflicto mutuo<sup>1</sup>. Desde el punto de vista teórico, era necesario conjuntar el enfoque corpuscular y el ondulatorio, pues era inexplicable el «caprichoso» comportamiento de la luz en su interacción con la materia.

Un primer intento de unificación para explicar las interacciones radiación-materia fue ideado en 1923 y presentado en enero de 1924 por Niels Bohr, Hendrik Anton Kramers (1894-1952) y John Clarke Slater (1900-1976). Este trabajo, que rechazaba la existencia del fotón, fue escrito antes del descubrimiento de Compton. Estos autores pretendían «*arribar a una descripción consistente de los fenómenos ópticos, conectando los efectos discontinuos que ocurren en los átomos con el campo continuo de la radiación*». No nos detendremos aquí a analizar la teoría de Bohr y colaboradores, pues estaba equivocada, como pronto fue demostrado. Con este fracaso, Bohr comentó:

*«...uno debe estar preparado para el hecho de que la generalización que requiere la teoría electrodinámica clásica demanda una profunda revolución en los conceptos sobre los cuales ha descansado, hasta ahora, nuestra descripción de la naturaleza.»*

<sup>1</sup> En este punto, se recomienda al lector releer la sección 2.9.5.



LOUIS VICTOR DE BROGLIE (1892- ).  
 (Tomada de Hecht, *Physics in Perspective*,  
 © 1980. Addison-Wesley Publishing Co.  
 Cortesía de French Embassy, Press and  
 Information Division, Nueva York.)

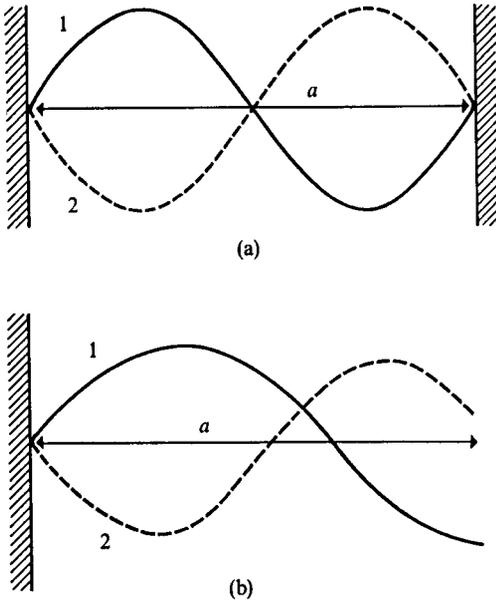
Resultó ser que el paso revolucionario que Bohr citaba se habría de dar en la mecánica y no en la óptica. El responsable fue el científico francés Louis Victor de Broglie (1892- ).

De Broglie iba a entrar a la Sorbona para estudiar historia medieval cuando la primera guerra mundial lo hizo alistarse en el ejército, donde participó en una unidad de radio-comunicación. Ello cambió su vida y, en 1919, se unió al laboratorio de física encabezado por su hermano Maurice de Broglie (1875-1960), donde se dedicaría a experimentar con rayos X.

De 1919 a 1923 realizó múltiples investigaciones, contribuyendo a aclarar la naturaleza de la radiación electromagnética. La propuesta que le valió recibir el premio Nobel de física fue enunciada en 1923, en dos breves escritos enviados a la Academia Francesa de Ciencias, que, posteriormente, incorporó en su tesis doctoral, en 1924. Dejemos que él mismo nos relate su proposición:

*«Después de un largo periodo de soledad y meditación, tuve súbitamente la idea, durante el año de 1923, de que el descubrimiento hecho por Einstein en 1905 debía generalizarse, extendiéndolo a todas las partículas materiales y, en particular, al electrón.»*

Como vemos, su idea era francamente revolucionaria, pues implicaba extender la concepción dual onda-corpúsculo, válida para la luz, a las hasta entonces consideradas partículas materiales, como el electrón. ¿Pero qué tipo de movimiento ondulatorio estaba relacionado con los electrones? Después de analizar las similitudes entre la óptica geométrica y la mecánica clásica, De Broglie concluyó que el movimiento de las partículas materiales debía estar guiado por una onda asociada, que denominó *onda piloto*. La cantidad de



**Figura 6.1** Onda piloto para el movimiento de una partícula en un segmento de recta. La onda en (a) mantiene su nodo fijo y oscila entre las posiciones 1 y 2 con el tiempo. Esta es una onda estacionaria. En (b), la onda no tiene un extremo fijo a la distancia. Una onda de este tipo no puede «guiar» el movimiento de la partícula.

movimiento,  $p$ , de la partícula y la longitud de onda,  $\lambda$ , de la onda piloto estarían relacionadas por una ecuación idéntica a la de la luz (6-1), es decir,

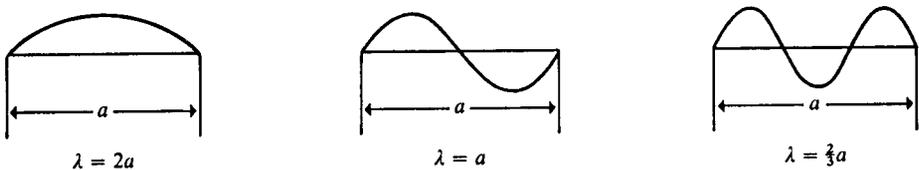
$$\lambda = h/p \tag{6-2}$$

Aunque no lo parezca, en (6-2) están contenidas las reglas de selección de Sommerfeld y Wilson, a las que ya hemos hecho referencia en la sección 3.4.1, lo cual ejemplificamos inmediatamente.

**Ejemplo 6.1** A partir de la relación de De Broglie, alcance el resultado del ejemplo 3.6 para la energía de una partícula que se mueve en un segmento de recta de longitud  $a$ .

En la figura 6.1 se ilustra el hecho de que la onda piloto asociada al movimiento de la partícula debe ser una onda estacionaria, similar a la que se presenta en una cuerda fija por sus extremos al oscilar.

Es claro que una onda estacionaria debe presentar un número entero de medias oscilaciones en el segmento de recta, como se observa en la figura 6.2.



**Figura 6.2** Perfiles de ondas estacionarias en un segmento de recta.

Entonces, en general, la relación entre  $a$  y  $\lambda$  es

$$a = \frac{n\lambda}{2} ; \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (6-3)$$

donde puede observarse la aparición de un número cuántico.

Despejando  $\lambda$  de (6-3) y sustituyéndola en la relación de De Broglie (6-2), obtenemos

$$\frac{2a}{n} = \frac{h}{p}$$

Despejando la cantidad de movimiento de la partícula

$$p = \frac{nh}{2a} ; \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (6-4)$$

hemos obtenido una condición de cuantización para  $p$ . Empleando la definición de la energía cinética y (6-4) alcanzamos

$$E_c = \frac{mv^2}{2} = \frac{p^2}{2m} = \frac{n^2 h^2}{8ma^2} ; \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (6-5)$$

que es idéntica al resultado de aplicar las reglas de cuantización, lo que queríamos demostrar.

**PROBLEMA 6.1** Calcule los tres primeros valores de la energía de un electrón en un segmento de longitud de  $1 \text{ \AA}$ .

*Respuesta*  $E_1 = 6 \text{ aJ}$ ,  $E_2 = 24 \text{ aJ}$ ,  $E_3 = 54 \text{ aJ}$ , ...,  $E_n = 6n^2 \text{ aJ}$ .

**Ejemplo 6.2** Obtenga la cuantización de Bohr ( $mvr = nh/2\pi$ ) para el movimiento orbital del electrón en el átomo de hidrógeno. Emplee (6-2) y la condición de onda estacionaria.

*Solución* En este caso, como se muestra en la figura 6.3, sólo se obtienen ondas piloto sin interferencia cuando dentro del perímetro de la órbita quepan una o más longitudes de onda completas, es decir,

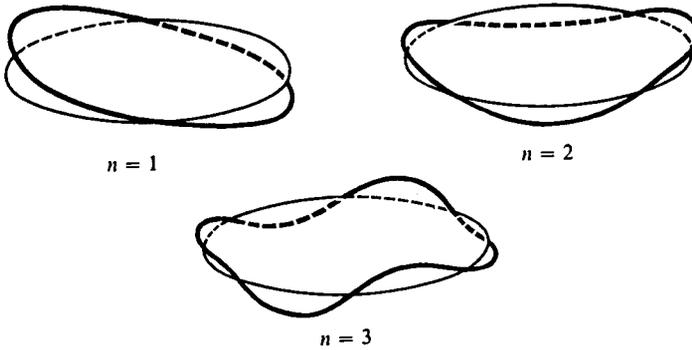
$$2\pi r = n\lambda ; \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (6-6)$$

Despejando  $\lambda$  de (6-6) y sustituyendo en (6-2), tenemos

$$\frac{2\pi r}{n} = \frac{h}{p}$$

Ya que  $p = mv$ , mediante un rearrreglo simple se obtiene la ecuación de cuantización de Bohr (3-37):

$$mvr = n \left( \frac{h}{2\pi} \right) ; \quad n = 1, 2, 3, \dots$$



**Figura 6.3** Ondas estacionarias en un círculo. La amplitud de la onda se ha colocado en un eje perpendicular al plano de la órbita. Se muestra sólo el perfil de la onda, la cual evolucionaría con el tiempo, manteniendo sus nodos fijos y oscilando por encima y por debajo de la órbita.

**Ejemplo 6.3** Calcule la longitud de onda asociada al movimiento de:

- a) una pelota de béisbol con  $m = 140$  g y  $v = 200$  km/h, y
- b) un electrón a una velocidad de  $10^6$  m/s.

*Solución*

- a) De (6-2),

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

En este caso,

$$v = 200 \frac{\text{km}}{\text{h}} \left( \frac{10^3 \text{ m}}{1 \text{ km}} \right) \left( \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} \right) = 55.5 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

de donde

$$\lambda = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{(0.14 \text{ kg}) \left( 55.5 \frac{\text{m}}{\text{s}} \right)} = 8.5 \times 10^{-35} \text{ m}$$

- b) Para el electrón,

$$\lambda = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{(9.101 \times 10^{-31} \text{ kg}) \left( 10^6 \frac{\text{m}}{\text{s}} \right)} = 7.28 \times 10^{-10} \text{ m} = 7.28 \text{ \AA}$$

longitud de onda que corresponde a la de los rayos X en el espectro electromagnético.

**PROBLEMA 6.2** Una partícula se mueve a una velocidad de 1 m/s. La longitud de onda de De Broglie para la misma es de  $3.96 \times 10^{-5}$  cm. Encuentre la masa de la partícula.

*Respuesta*  $m = 1.673 \times 10^{-24}$  g. Puede tratarse de un protón o neutrón.

PROBLEMA 6.3 Calcule la longitud de onda de De Broglie para un electrón en la segunda órbita de Bohr para el átomo de hidrógeno.

Respuesta  $\lambda = 6.64 \times 10^{-10} \text{ m} = 6.64 \text{ \AA}$ .

PROBLEMA 6.4 En un acelerador de partículas se ha conseguido que un protón ( $m_p = 1.6726 \times 10^{-27} \text{ kg}$ ) alcance una energía cinética de  $31.5 \text{ GeV} = 31.5 \times 10^9 \text{ eV}$ .

- Transforme esta energía a joules.
- Calcule la velocidad del protón mediante la fórmula clásica para la energía cinética.
- Obtenga la longitud de la onda piloto de De Broglie.

Respuesta

- $5.047 \times 10^{-9} \text{ J}$
- $2.456 \times 10^9 \text{ m/s}$
- $1.61 \times 10^{-16} \text{ m} = 161 \text{ am}$

### 6.1.2 Evidencias experimentales del comportamiento ondulatorio de la materia. Difracción de electrones

Einstein y De Broglie propusieron, casi simultáneamente, la confirmación experimental de la hipótesis de las ondas piloto. Si fuera cierto que un movimiento ondulatorio estaba asociado a las partículas, éstas deberían presentar patrones de interferencia y difracción similares a los de la radiación electromagnética.

Era bien sabido que para que una rejilla lograra difractar a una onda, la separación entre sus incisiones debería ser del orden de la longitud de la onda incidente. Ya que la longitud de onda para los electrones, según De Broglie, es inversamente proporcional a su masa, la detección experimental de la difracción sólo sería factible usando como dispersores a los átomos de un cristal, pues están separados entre sí algunos angstroms.

PROBLEMA 6.5 Se desea diseñar un experimento para corroborar que los electrones pueden difractarse. Se pretende emplear un cristal de cloruro de cesio como «rejilla», en el que la menor distancia entre iones es de  $3.5 \text{ \AA}$ . ¿A qué velocidad deben bombardearse los electrones para que su longitud de onda coincida con este parámetro de la malla cristalina?

Respuesta  $v = 2.08 \times 10^6 \frac{\text{m}}{\text{s}}$

En 1927 culminaron los experimentos realizados para confirmar o refutar la hipótesis de De Broglie en cuanto a la difracción de electrones.

Por una parte, Clinton Joseph Davisson (1881-1958) y Lester Halbert Germer (1896-)<sup>2</sup>, estadounidenses, empleando como blanco un cristal de níquel, obtuvieron patrones de difracción como el que se muestra en la figura 6.4.

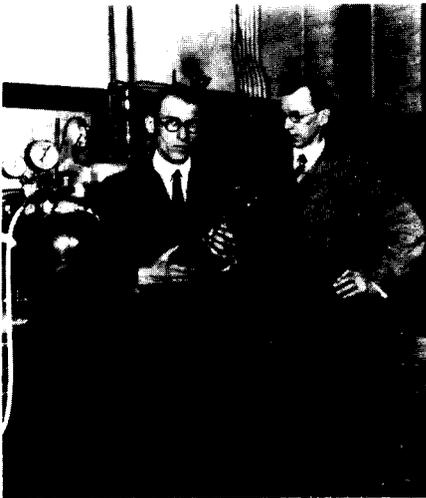
<sup>2</sup> Años antes, estos autores habían obtenido los mismos resultados, los cuales debieron aguardar la hipótesis de De Broglie para poder ser interpretados.



**Figura 6.4** Patrón de difracción electrónica para una muestra policristalina de cloruro de telurio. (Cortesía de A. J. Ardell, trabajo de investigación no publicado.)

Independientemente, en Inglaterra, George Paget Thomson (1892- ) (hijo de J. J. Thomson), empleando láminas metálicas delgadas, alcanzó resultados similares (véase Fig. 6.5).

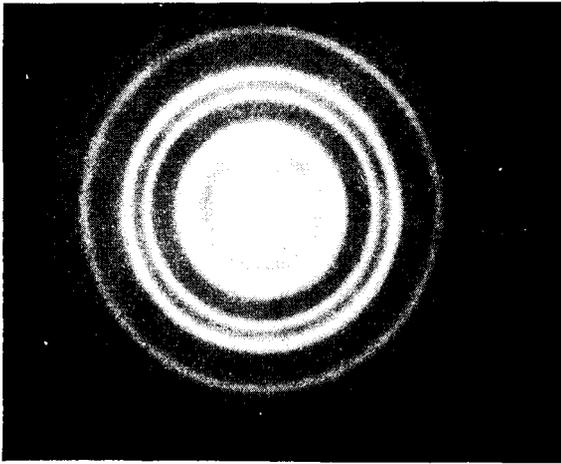
En ambos experimentos se confirmó *cuantitativamente* que la difracción observada para los electrones era consistente con la relación  $\lambda = h/p$ .



CLINTON JOSEPH DAVISSON (1881-1958), y LESTER HALBERT GERMER (1896- ). (Propiedad de AIP Niels Bohr Library.)



GEORGE PAGET THOMSON (1892- ). (Propiedad de AIP Niels Bohr Library, W. F. Meggers Collection.)

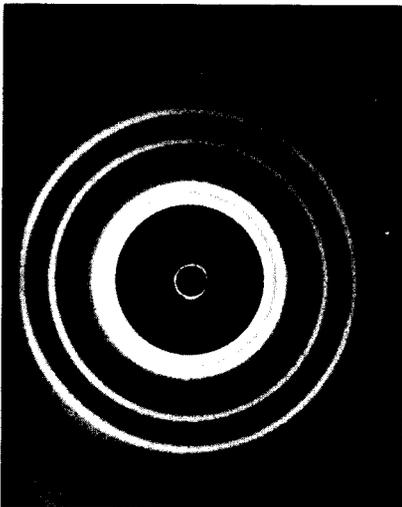


**Figura 6.5** Difracción electrónica producida por una lámina delgada de oro. [Tomada J. C. Slater, *Concepts and Developments of Modern Physics*. Cortesía de G. P. Thomson y O. Oldenburg. 1970, Dover Publications, Nueva York. (Reimpresión del libro *Modern Physics*, 1955, McGraw-Hill.)]

De Broglie recibió el premio Nobel en 1929. Por su parte, Davisson y Thomson<sup>3</sup> lo merecieron en 1937.

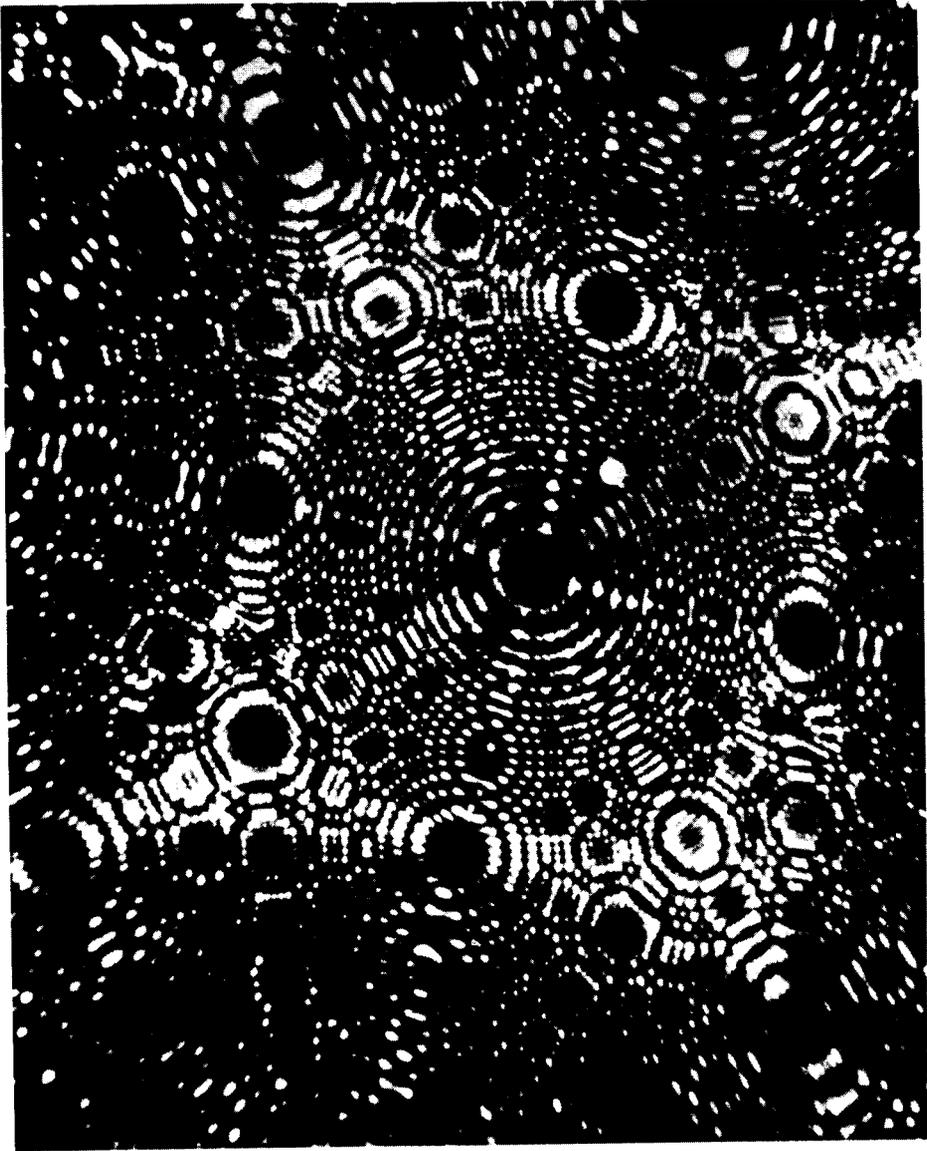
En la figura 6.6 presentamos un patrón de difracción característico de los rayos X, donde puede apreciarse su similitud con el de los electrones.

No puede caber la menor duda, después de observar las figuras 6.4 y 6.5, de que los electrones se comportan como ondas en este tipo de experimentos. A partir de este descubrimiento se genera la óptica electrónica, que condujo al desarrollo del microscopio electrónico en la década de 1930. Este aparato amplía en mil veces el campo visual en comparación con el microscopio de luz.



**Figura 6.6** Patrón de difracción de rayos X producido por el aluminio policristalino. (Cortesía de Education Development Center, Inc., Newton, Mass.)

<sup>3</sup> Paradójicamente, quien descubre que los electrones «son» corpúsculos y obtiene el premio Nobel por ello, tuvo un hijo que también lo recibió por demostrar que los electrones «son» ondas.



**Figura 6.7** Imagen de una punta de iridio metálico obtenida mediante la técnica de ionización de átomos de helio por un campo eléctrico. (Microscopia de ionización por campo, MIC.) (Foto del profesor E. Muller, Pennsylvania State University. Tomada de P. Atkins, *Physical Chemistry*, 2.<sup>a</sup> ed., Oxford University Press, 1982.)

Con electrones muy veloces podrían observarse, en teoría, detalles hasta de  $0.1 \text{ \AA}$ . Sin embargo, no han podido resolverse tecnológicamente los problemas de aberración cromática que se presentan. A pesar de ello, mediante técnicas modernas de microscopia, se han logrado fotografías como la de la figura 6.7.

No obstante que la evidencia experimental es copiosísima e irrefutable, no resulta simple «asimilar» que electrones, neutrones, protones, átomos, moléculas, etc., se comporten como ondas. Así, nos vemos obligados a aceptar que el comportamiento dual onda-corpúsculo es una categoría fundamental en el microcosmos. Si los electrones, por ejemplo, se comportan de una manera «extraña», es porque obedecen reglas muy fuera de nuestra esfera de experiencias. Pero los electrones son así. ¡Ni hablar!

## 6.2 LA ECUACION DEL MOVIMIENTO ONDULATORIO. ONDAS ESTACIONARIAS

Esta sección no es más que un interludio físico-matemático donde encontraremos la ecuación fundamental del movimiento ondulatorio. La razón es obvia: una vez propuesta la hipótesis de De Broglie, resulta lógico pensar que la descripción de un sistema de partículas puede efectuarse empleando relaciones válidas para las ondas.

En la sección 2.5 analizamos algunas de las características de las ondas<sup>4</sup> y, en particular, de las ondas electromagnéticas. Para éstas, que se propagan a la velocidad de la luz,  $c$ , existe una relación fundamental entre frecuencia y longitud de onda: la ecuación (2-46),

$$c = \lambda \nu$$

Para la propagación del campo eléctrico,  $\mathcal{E}$ , obtuvimos allí la relación (2-47), que indica el cambio sinusoidal de la magnitud de  $\mathcal{E}$  conforme la posición,  $x$ , y el tiempo,  $t$ , cambian:

$$\mathcal{E}(x, t) = A \operatorname{sen} 2\pi \left( \frac{x}{\lambda} - \nu t \right)$$

Para cualquier otra onda cuya velocidad de propagación sea  $v$ , tenemos, similarmente,

$$v = \lambda \nu \quad (6-7)$$

Si, además, la perturbación que se propaga no es un campo eléctrico, sino cualquier magnitud,  $\phi$ , como pudiera ser la amplitud de oscilación de una onda sinusoidal en una cuerda,

$$\phi(x, t) = A \operatorname{sen} 2\pi \left( \frac{x}{\lambda} - \nu t \right) \quad (6-8)$$

Esta última ecuación representa una onda sinusoidal de frecuencia  $\nu$  y longitud de onda  $\lambda$ , que viaja hacia la derecha del eje  $x$ , con velocidad dada por (6-7). Para cualquier onda existe una relación simple entre sus derivadas, conocida

<sup>4</sup> Se recomienda al lector releer dicha sección antes de proseguir.

como *ecuación general de onda*. Puesto que contamos con la onda sinusoidal de la ecuación (6-8), podemos alcanzar dicha relación.

Dado que  $\phi(x, t)$  depende de dos variables,  $x$  y  $t$ , las derivadas a realizar serán derivadas parciales. Por ello, procederemos con lentitud. Para la derivada de  $\phi$  respecto a  $x$ , como  $A$  es una constante,

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = A \frac{\partial}{\partial x} \left[ \text{sen } 2\pi \left( \frac{x}{\lambda} - vt \right) \right] \quad (6-9)$$

La derivada del seno es el coseno, pero habrá que hacer uso de la regla de la cadena, es decir,

$$\frac{\partial}{\partial x} (\text{sen } u) = \cos u \cdot \frac{\partial u}{\partial x}$$

Aplicando lo anterior en (6-9) con  $u = 2\pi \left( \frac{x}{\lambda} - vt \right)$ , obtenemos

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = A \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \left[ 2\pi \left( \frac{x}{\lambda} - vt \right) \right] \right\} \cos 2\pi \left( \frac{x}{\lambda} - vt \right)$$

Finalmente, para efectos de derivar respecto a  $x$ , la variable  $t$  se considera como una constante, así que el resultado final es

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = A \left( \frac{2\pi}{\lambda} \right) \cos 2\pi \left( \frac{x}{\lambda} - vt \right) \quad (6-10)$$

Una segunda derivación aplicada sobre (6-10) nos lleva a que

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = A \left( \frac{2\pi}{\lambda} \right) \frac{\partial}{\partial x} \left[ \cos 2\pi \left( \frac{x}{\lambda} - vt \right) \right]$$

de donde

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = -A \left( \frac{2\pi}{\lambda} \right)^2 \text{sen } 2\pi \left( \frac{x}{\lambda} - vt \right) \quad (6-11)$$

Derivando ahora respecto al tiempo ( $x$  permanece como constante), siguiendo un procedimiento enteramente similar, obtenemos

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = A(-2\pi v) \cos 2\pi \left( \frac{x}{\lambda} - vt \right)$$

y

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} = -A(2\pi v)^2 \text{sen } 2\pi \left( \frac{x}{\lambda} - vt \right) \quad (6-12)$$

Podemos observar que (6-12) es idéntica a (6-11) si se le divide entre  $\lambda^2 v^2$ , es decir,

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{1}{\lambda^2 v^2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2}$$

De (6-7) el resultado final es

$$\boxed{\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2}} \quad (6-13)$$

Aunque (6-13) ha sido obtenida de un caso particular, es la que rige todo movimiento ondulatorio en una dimensión. Cualquier perturbación  $\phi(x, t)$  que se traslade a velocidad  $v$  constante puede considerarse una onda si sus derivadas satisfacen (6-13), llamada *ecuación general del movimiento ondulatorio*.

**Ejemplo 6.4** Indique si cada una de las siguientes funciones representa o no a una onda:

a)  $\phi(x, t) = e^{-xt}$ .

b)  $\phi(x, t) = \text{sen}(x + t)$ .

c)  $\phi(x, t) = e^{2\pi x/\lambda} \text{sen } 2\pi vt$ , donde  $\lambda$  y  $v$  son constantes.

Para que  $\phi$  sea una onda, debe satisfacer (6-13), siendo  $v$  una constante.

a)  $\phi = e^{-xt}$ .

Calculemos la primera derivada de  $\phi(x, t)$  respecto a  $x$ :

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right)_t = \left(\frac{\partial(e^{-xt})}{\partial x}\right)_t = e^{-xt}(-t) = -te^{-xt}$$

El subíndice  $t$  enfatiza el hecho de que, en la derivación,  $t$  se mantiene constante.

La segunda derivada es, entonces,

$$\left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2}\right)_t = \left(\frac{\partial(-te^{-xt})}{\partial x}\right)_t = -t \left(\frac{\partial(e^{-xt})}{\partial x}\right)_t = -te^{-xt}(-t) = t^2 e^{-xt}$$

Hagamos lo mismo, pero ahora derivando respecto a  $t$ , siendo  $x$  constante:

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial t}\right)_x = \left(\frac{\partial(e^{-xt})}{\partial t}\right)_x = e^{-xt}(-x) = -xe^{-xt}$$

y

$$\left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2}\right)_x = \left(\frac{\partial(-xe^{-xt})}{\partial t}\right)_x = -x \left(\frac{\partial(e^{-xt})}{\partial t}\right)_x = -xe^{-xt}(-x) = x^2 e^{-xt}$$

Sustituyamos ambas derivadas en la ecuación general de una onda. Suponiendo su validez en este caso, obtenemos

$$t^2 e^{-xt} = \frac{1}{v^2} x^2 e^{-xt}$$

Despejando  $v$  obtenemos un absurdo:

$$v = \sqrt{\frac{x^2}{t^2}} = \frac{x}{t}$$

pues  $v$  no es una constante, y queda claro que  $\phi(x, t) = e^{-xt}$  no representa una onda.

b)  $\phi(x, t) = \text{sen}(x + t)$ .

La primera derivada de  $\phi(x, t)$  respecto a  $x$  es

$$\left(\frac{\partial\phi}{\partial x}\right)_t = \left(\frac{\partial(\text{sen}(x+t))}{\partial x}\right)_t = \cos(x+t)$$

y la segunda:

$$\left(\frac{\partial^2\phi}{\partial x^2}\right)_t = \left(\frac{\partial(\cos(x+t))}{\partial x}\right)_t = -\text{sen}(x+t)$$

Ahora, derivando respecto a  $t$ , obtenemos idénticos resultados:

$$\left(\frac{\partial\phi}{\partial t}\right)_x = \left(\frac{\partial(\text{sen}(x+t))}{\partial t}\right)_x = \cos(x+t)$$

y

$$\left(\frac{\partial^2\phi}{\partial t^2}\right)_x = \left(\frac{\partial(\cos(x+t))}{\partial t}\right)_x = -\text{sen}(x+t)$$

Así,  $\left(\frac{\partial^2\phi}{\partial x^2}\right)_t = \frac{1}{v^2}\left(\frac{\partial^2\phi}{\partial t^2}\right)_x$  se satisface con  $v = 1$ .

Por tanto,  $\phi(x, t) = \text{sen}(x+t)$  sí representa a una onda con velocidad unitaria.

c)  $\phi(x, t) = e^{2\pi x/\lambda} \text{sen } 2\pi vt$ .

Para derivar respecto a  $x$ , como  $t$  se considera constante, definimos:

$$a = 2\pi/\lambda$$

$$b = \text{sen } 2\pi vt$$

La función a derivar es  $\phi = be^{ax}$ . Entonces,

$$\left(\frac{\partial\phi}{\partial x}\right) = b\left(\frac{\partial e^{ax}}{\partial x}\right) = bae^{ax}$$

Para la segunda derivada:

$$\frac{\partial^2\phi}{\partial x^2} = ba\left(\frac{\partial e^{ax}}{\partial x}\right) = ba^2e^{ax}$$

Sustituyendo los valores de  $a$  y  $b$ :

$$\frac{\partial^2\phi}{\partial x^2} = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 e^{2\pi x/\lambda} \text{sen } 2\pi vt$$

En la derivación respecto a  $t$  conviene ahora definir

$$c = e^{2\pi x/\lambda} \quad ; \quad d = 2\pi v$$

y, entonces,  $\phi = c \text{sen } dt$ , cuyas derivadas son

$$\frac{\partial\phi}{\partial t} = cd \cos dt$$

y

$$\frac{\partial^2\phi}{\partial t^2} = -cd^2 \text{sen } dt = -(2\pi v)^2 e^{2\pi x/\lambda} \text{sen } 2\pi vt$$

Sustituyendo las segundas derivadas en (6-11), tenemos, después de cancelar a  $e^{2\pi x/\lambda} \text{sen } 2\pi vt$  en ambos miembros:

$$\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 = -\frac{1}{v^2} (2\pi v)^2$$

De donde

$$v^2 = -v^2 \lambda^2$$

Y ya que  $v^2$  no puede ser un número negativo,  $\phi(x, t)$  no es una onda, pues su velocidad tendría que ser un número imaginario.

**PROBLEMA 6.6** Indique cuáles de las siguientes funciones son asignables a una onda:

- a)  $\phi(x, t) = \text{sen}(xt)$
- b)  $\phi(x, t) = 4\pi^2 \left(\frac{x}{\lambda} - vt\right)^2$
- c)  $\phi(x, t) = e^{x-t} + (x-t)$
- d)  $\phi(x, t) = x^2 t$

Respuesta b) y c)

**De acuerdo con De Broglie, la onda asociada al movimiento de una partícula confinada debe ser una onda estacionaria, para que no interfiera consigo misma.**

La mejor manera de visualizar una onda estacionaria es imaginar cuál es el resultado de enviar ondas idénticas, a través de una cuerda, en sentido contrario. El resultado ondulatorio que se produce es una onda estacionaria, para la cual los puntos donde se producen nodos permanecen fijos en el tiempo, al igual que aquellos donde se presentan crestas y valles.

Volviendo a tomar nuestro ejemplo de onda sinusoidal de la ecuación (6-8), la que viaja hacia la derecha, es claro que un cambio de signo en el argumento del seno produce una onda que viaja en sentido contrario, o sea, hacia la izquierda del eje  $x$ . Se obtiene una onda estacionaria como resultado de sumar dos sinusoidales que viajan en sentidos opuestos.

En la figura 6.8 se ha hecho dicha suma gráficamente, pudiéndose observar que la onda estacionaria (línea continua) vibra, manteniendo fijos sus nodos.

La ecuación de la onda estacionaria de la figura 6.8 es

$$\phi_{\text{est}}(x, t) = A \text{sen } 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - vt\right) + A \text{sen } 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} + vt\right) \quad (6-14)$$

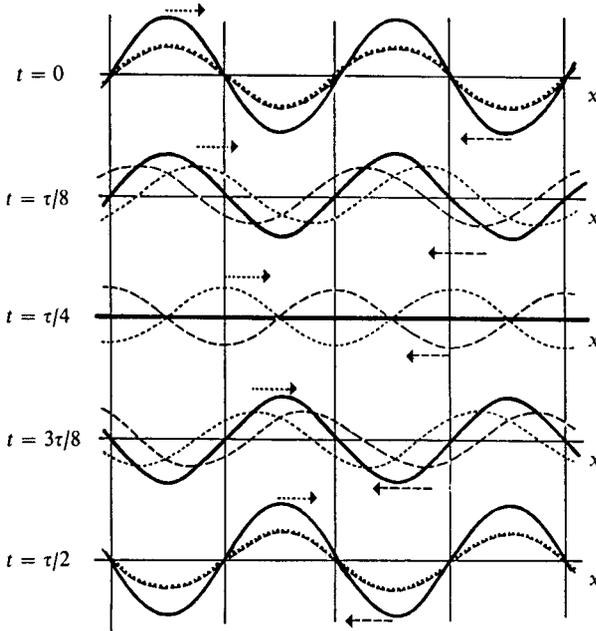
Esta expresión puede simplificarse mediante la relación trigonométrica

$$\text{sen}(a \pm b) = \text{sen } a \cos b \pm \text{sen } b \cos a,$$

de donde

$$\text{sen}(a - b) + \text{sen}(a + b) = \text{sen } a \cos b - \text{sen } b \cos a + \text{sen } a \cos b + \text{sen } b \cos a$$

$$\text{sen}(a - b) + \text{sen}(a + b) = 2 \text{sen } a \cos b \quad (6-15)$$



**Figura 6.8** La línea de puntos muestra la onda que viaja hacia la derecha; la línea discontinua la que viaja hacia la izquierda, y la línea continua la onda estacionaria (6-14), que es la suma de ambas. Se presentan los perfiles de onda desde  $t = 0$  hasta  $t = \tau/2$ , siendo  $\tau$  el periodo,  $\tau = 1/\nu$ .

Aplicando (6-15) en (6-14), obtenemos

$$\phi_{\text{est}}(x, t) = 2A \sin \frac{2\pi x}{\lambda} \cos 2\pi \nu t \tag{6-16}$$

El resultado alcanzado es sumamente importante. Una onda estacionaria consiste de un producto de dos funciones, cada una de ellas dependiente de una coordenada. La senoide depende de  $x$  y la cosenoide del tiempo,  $t$ . Además, esta dependencia temporal se presenta en toda onda estacionaria.

Nuevamente el ejemplo particular de la senoide nos permite alcanzar un resultado general. Para toda onda estacionaria, tenemos que

$$\phi_{\text{est}}(x, t) = \Psi(x) \cos 2\pi \nu t \tag{6-17}$$

donde  $\Psi(x)$  es una función únicamente de la posición.

Analicemos bajo qué condiciones la  $\phi_{\text{est}}(x, t)$  propuesta en (6-17) es una onda. Para ello, debe satisfacer la ecuación (6-13). Por tanto, tenemos que calcular las derivadas  $\left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2}\right)_t$  y  $\left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2}\right)_x$  y sustituirlas en la ecuación general de una onda.

Ya que la dependencia temporal y espacial están separadas, las derivadas resultan simples en este caso.

$$\left(\frac{\partial\phi}{\partial x}\right)_t = \cos 2\pi vt \frac{d\Psi(x)}{dx}$$

y

$$\left(\frac{\partial^2\phi}{\partial x^2}\right)_t = \cos 2\pi vt \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} \quad (6-18)$$

son las derivadas de  $\phi_{\text{est}}$  respecto a  $x$ . Por otra parte,

$$\left(\frac{\partial\phi}{\partial t}\right)_x = -(2\pi v)\Psi(x) \text{ sen } 2\pi vt$$

y

$$\left(\frac{\partial^2\phi}{\partial t^2}\right)_x = -(2\pi v)^2\Psi(x) \cos 2\pi vt \quad (6-19)$$

son las correspondientes al tiempo.

Sustituyendo (6-18) y (6-19) en (6-13), la dependencia temporal se cancela, obteniéndose

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -\left(\frac{2\pi v}{v}\right)^2\Psi(x)$$

Como, de (6-7),

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{v}{v}$$

obtenemos finalmente que

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2\Psi(x) \quad (6-20)$$

**PROBLEMA 6.7** Demuestre que  $\Psi(x) = A \text{ sen } \frac{2\pi}{\lambda}x$  satisface (6-20).

Esta ecuación es de suma importancia, pues establece una condición para que la función  $\phi_{\text{est}}(x, t)$  sea precisamente una onda. Es decir, cuando la función  $\Psi(x)$  de la ecuación (6-17) es tal que la ecuación (6-20) se satisface, entonces la función  $\phi_{\text{est}}(x, t)$  será precisamente una onda, pues de esta manera cumple la ecuación general (6-13). La ecuación (6-20) se conoce como la de una *onda estacionaria*, o sea, aquélla que posee una dependencia temporal  $\cos(2\pi vt)$ .

### 6.3 LA ECUACION DE SCHROEDINGER. NACIMIENTO DE LA TEORIA CUANTICA MODERNA

Erwin Schroedinger (1887-1961) fue el primero en emplear la idea de las ondas piloto de De Broglie junto con una ecuación para el movimiento ondulatorio, como las que han sido descritas en la sección anterior.

En 1926, Schroedinger publicó cuatro históricos trabajos en los que estableció la *mecánica ondulatoria*, como hoy se conoce. En esta sección pretendemos introducir, sin intentar ser formales, los fundamentos de esta nueva mecánica.

Debemos hacer notar que casi simultáneamente a la primera publicación de Schroedinger apareció, a finales de 1925, un trabajo de Werner Heisenberg (1901-1976), dedicado al mismo tema, donde se alcanzaban resultados similares. Lo curioso es que los dos trabajos parecían enteramente diferentes, tanto en las suposiciones físicas de partida como en los métodos matemáticos empleados. Inmediatamente, otros dos científicos, Max Born (1882-1970) y Pascual Jordan (1902- ), dieron mayor formalidad y rigor al trabajo de Heisenberg al presentar, en 1926, un trabajo titulado *Sobre mecánica cuántica*, donde empleaban matrices para representar a las variables de un sistema. Por ello, la teoría de Heisenberg, Born y Jordan recibe el nombre de *mecánica matricial*. Sin embargo, la incógnita no había sido resuelta, pues la mecánica ondulatoria de Schroedinger y la matricial de Heisenberg alcanzaban los valores correctos para las frecuencias y las intensidades relativas de las líneas espectrales del hidrógeno, siendo que su metodología y puntos de partida eran diferentes.

El mismo Schroedinger fue quien desentrañó el misterio, al demostrar que ambas teorías eran equivalentes. Es decir, la mecánica matricial puede derivarse de la mecánica ondulatoria, y viceversa. El hallazgo, como indica George



ERWIN SCHROEDINGER (1887-1961).  
(Tomada de d'Abro, *The Rise of the New Physics*, Dover Publications.)



WERNER HEISENBERG (1901-1976).  
 (Tomada de Hecht, *Physics in Perspective*,  
 © 1980. Addison-Wesley Publishing Co.  
 Cortesía de AIP Niels Bohr Library,  
 Archives for History of Quantum Chemistry.)

Gamow (1904-1968), fue tan sorprendente como la aseveración de que las ballenas y los delfines no son peces como el tiburón o el arenque, sino mamíferos como los elefantes o los caballos.

Aunque es conveniente insistir en que Schroedinger y Heisenberg desarrollaron dos versiones, aparentemente diferentes, de la misma teoría, en lo que sigue adoptaremos el enfoque del primero, llamándole indistintamente mecánica ondulatoria o *mecánica cuántica*.

### 6.3.1 La ecuación unidimensional independiente del tiempo de Schroedinger

Antes de iniciar esta sección es preciso hacer una aclaración: la mecánica cuántica no puede derivarse de otros conceptos más fundamentales, pues es una ciencia que se ha desarrollado de varios postulados. Podríamos, aquí mismo, abandonar el enfoque histórico que hemos mantenido a lo largo del libro y presentar escuetamente los postulados de la mecánica cuántica, de los cuales ésta puede ser desarrollada por entero. Sin embargo, nada hay en la experiencia cotidiana que sugiera las leyes de esta ciencia. Algo enteramente diferente sucede con la geometría o la mecánica clásica. A nadie deben sorprender los postulados de Euclides, o la ley de acción y reacción, ya que cualquiera puede aceptar como válidos sus enunciados desde hechos de su propia vivencia diaria. Así, en lugar de ser formales, sacrificaremos el rigor para ir presentando, uno a uno, los conceptos que, para muchos lectores, serán nuevos y abstractos.

En esta sección pretendemos arribar a un resultado particular de la mecánica ondulatoria: la ecuación independiente del tiempo que describe el estado de una partícula en una dimensión. La aportación de Schroedinger fue

mucho más general, pues con base en los fundamentos de la física clásica generados por William Rowan Hamilton (1805-1865), Joseph Louis, conde de Lagrange (1736-1813), y Moritz Hermann von Jacobi (1801-1874), encontró una forma sistemática de obtener relaciones para cualquier sistema de partículas, en las que sus propiedades ondulatorias estén presentes.

La relación de De Broglie (6-2) entre la cantidad de movimiento de una partícula y la longitud de la onda asociada a su movimiento no contiene ninguna información sobre la amplitud y la naturaleza de dicha onda. Para encontrar esta información basta considerar la ecuación que, desde el siglo XIX, se consideraba válida para cualquier movimiento ondulatorio. Como el mismo Schroedinger indicó en 1926, era necesario *tomar en serio la teoría ondulatoria de De Broglie para las partículas en movimiento*, y esto fue precisamente lo que hizo.

Para partículas limitadas en un cierto confín, como es el caso abordado en los ejemplos 6.1 y 6.2, la onda asociada a su movimiento debe ser estacionaria, como allí discutimos. Por tanto, su amplitud debe venir dada por la ecuación (6-17), donde  $\Psi(x)$  debe satisfacer (6-20). Así, podemos sustituir la longitud de onda en (6-20) por  $h/p$ , como indica la hipótesis de De Broglie, y obtener

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\left(\frac{2\pi p}{h}\right)^2 \Psi \quad (6-21)$$

Esta es una ecuación muy especial, pues contiene tanto la amplitud  $\Psi(x)$  de una onda como la cantidad de movimiento de una partícula. En ella está implícita la concepción dual que De Broglie introdujo. A continuación, haremos unas cuantas transformaciones sobre (6-21) para llegar a la deseada ecuación de Schroedinger. Para empezar, al igual que en el capítulo 3, usaremos

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

con lo que (6-21) se transforma en

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\frac{p^2}{\hbar^2} \Psi \quad (6-22)$$

En segundo término, ya que la energía cinética puede expresarse como

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m}, \quad (6-23)$$

la cantidad de movimiento al cuadrado puede despejarse

$$p^2 = 2mE_c \quad (6-24)$$

y puesto que la suma de las energías cinética,  $E_c$ , y potencial,  $V$ , es la energía total, entonces  $E_c = E - V$ , lo que sustituido en (6-24) conduce a

$$p^2 = 2m(E - V) \quad (6-25)$$

Finalmente, reemplazando  $p^2$  de (6-25) en la ecuación de onda (6-22), obtenemos

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\frac{2m(E - V)}{\hbar^2}\Psi \quad (6-26)$$

Rearreglando esta expresión, tenemos

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\Psi}{dx^2} + V\Psi = E\Psi \quad (6-27)$$

Esta es, precisamente, la ecuación de Schroedinger unidimensional, independiente del tiempo, para una partícula. Como vemos, se trata de una ecuación diferencial, pues involucra a la función de amplitud  $\Psi(x)$  y su segunda derivada  $\Psi''(x)$ . La ecuación (6-27) relaciona a  $\Psi(x)$  y  $\Psi''(x)$ , que corresponden a parámetros ondulatorios, con las energías total y potencial y con la masa, este último un parámetro corpuscular. Por tanto, se encuentran presentes los dos ingredientes, corpuscular y ondulatorio, mostrados en el comportamiento de las partículas microscópicas.

Para el lector poco familiarizado con ecuaciones como la (6-27), vale la pena aclarar lo que se obtiene al resolverlas. En toda ecuación diferencial, el objetivo es obtener la función que está afectada por la derivación,  $\Psi(x)$ , en nuestro caso. Lo anterior quedará claro en cuanto abordemos algunos ejemplos en las secciones que siguen, aunque vale la pena ejemplificar inmediatamente la solución de otras ecuaciones diferenciales diferentes a la (6-27).

**Ejemplo 6.5** Encuentre la solución de la ecuación

$$\frac{d\Psi}{dx} = 4$$

*Solución* Este tipo de ecuaciones se puede integrar inmediatamente. Multiplicándola por  $dx$ , obtenemos

$$d\Psi = 4dx$$

Integrando ambos lados y recordando incluir la constante de integración,  $C$ , alcanzamos

$$\Psi = 4x + C$$

Es decir, funciones como  $4x + 2$ ,  $4x + 5.5$  ó  $4x + \pi$  son soluciones de la ecuación diferencial, pues para todas ellas su derivada es igual a 4.

Queda claro, entonces, que el resultado de resolver una ecuación diferencial es una función. Además, a diferencia de las ecuaciones algebraicas que tienen, en general, un número finito de soluciones, una ecuación diferencial presenta un número infinito de respuestas, pues la constante de integración puede tomar cualquier valor.

**PROBLEMA 6.8** Resuelva la ecuación diferencial

$$\frac{d\Psi}{dx} = 1/x$$

**Ejemplo 6.6** Resuelva la ecuación diferencial de segundo orden

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\Psi$$

*Solución* En este caso no es posible integrar directamente, como se hizo en el ejemplo 6.5, aunque existen procedimientos especiales de resolución. Por tanto, sólo nuestra experiencia de cálculo diferencial puede sernos de utilidad. ¿Cuál será la función que al ser derivada dos veces vuelve a ser obtenida, excepto por un cambio de signo? Aquellos lectores con un manejo fluido de derivación reconocerán que tanto  $(\sin x)$  como  $(\cos x)$  cumplen con esta condición. Es más, cualquier combinación lineal de estas funciones es una buena solución. Procedamos a demostrarlo.

Sea

$$\Psi(x) = A \sin x + B \cos x$$

Derivando una primera vez, obtenemos

$$\frac{d\Psi}{dx} = A \cos x - B \sin x$$

Una ulterior derivación nos lleva a

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -A \sin x - B \cos x = -\Psi(x)$$

con lo que la demostración concluye.

Nuevamente, la ecuación diferencial ha aceptado un número infinito de soluciones, ya que tanto  $A$  como  $B$  son arbitrarias.

De lo desarrollado en los ejemplos anteriores, es claro que de la ecuación de onda (6-27) podremos obtener como solución a la *función de onda*  $\Psi(x)$  asociada a la partícula. Pero, ¿para qué nos sirve este conocimiento? Esta y otras dudas genuinas nos asaltan de inmediato:

- ¿Cuál es el significado físico de  $\Psi(x)$ ? O ¿qué es esa onda?
- Si no podemos emplear en sistemas microscópicos las leyes de la física clásica, ¿basta el conocimiento de  $\Psi(x)$  para caracterizar el comportamiento de nuestra partícula?
- Aparentemente, las únicas variables involucradas en la ecuación de Schrodinger son la energía total y la energía potencial. ¿Cómo se encuentra la energía cinética y otras variables<sup>5</sup> como la velocidad, la posición, la cantidad de movimiento, etc.?
- ¿Está contenida la mecánica clásica en la mecánica cuántica?, o bien, ¿puede aplicarse la ecuación de onda para cuerpos masivos, obteniéndose los mismos resultados que al usar las leyes de Newton?

Las respuestas a estas interrogantes no son tan simples de presentar y mucho menos de abstraer. Nuestra vivencia diaria tiene lugar en un mundo donde todos, o casi todos, los fenómenos cotidianos son comprensibles em-

<sup>5</sup> En adelante, las llamaremos *variables dinámicas* del sistema que se estudia.

pleando argumentos clásicos. Resulta difícil, entonces, entender y acostumbrarnos a que estas leyes no sirven en el microcosmos. Sin embargo, es hora de empezar a convencernos de que, por raras que parezcan, las leyes de la mecánica cuántica describen fielmente los sistemas de partículas, lo cual se ha confirmado miles de veces por quienes experimentan con moléculas, átomos o partículas subatómicas.

Antes que empezar la búsqueda de soluciones para la ecuación de Schrodinger, que no desarrollaremos hasta la sección 6.6, pretendemos ir mostrando pausadamente más ideas sobre la estructura de la mecánica cuántica.

### 6.3.2 Operadores en mecánica cuántica. Problemas de valor propio

Retomemos la ecuación de Schrodinger para una dimensión, (6-27), pero para una partícula con energía potencial cero.

En este caso, la ecuación de onda toma la forma

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} = E_c\Psi} \quad (6-28)$$

Hemos reemplazado a la energía total,  $E$ , por la cinética, dado que  $V = 0$ .

La ecuación (6-28) «dice» mucho si la sabemos leer. La función de onda de una partícula en estas condiciones, ( $V = 0$ ), debe ser tal que basta «derivarla dos veces y multiplicarla por  $-\hbar^2/2m$ » para obtener de nueva cuenta a  $\Psi(x)$ , pero ahora multiplicada por la energía cinética de la partícula.

A la frase colocada entre comillas en el párrafo anterior, es decir:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \quad (6-29)$$

se le conoce como *operador de la energía cinética*. Debe tenerse presente que en (6-29) sólo se ha escrito una «receta», lo que hay que hacer sobre la función de onda del sistema para poder obtener la energía cinética de la partícula.

**Por tanto, un operador no es más que una receta que debe seguirse. Si denotamos por  $\hat{E}_c$  al operador de la energía cinética (6-29), la ecuación de onda (6-28) puede escribirse como**

$$\hat{E}_c\Psi = E_c\Psi \quad (6-30)$$

Debemos reconocer que  $\hat{E}_c$ , en el lado izquierdo, representa al operador cierta acción que debe efectuarse sobre  $\Psi$ ; y  $E_c$ , en el lado derecho, es el número que corresponde a la energía cinética de nuestra partícula.

El término «operador» tiene un significado matemático preciso. Los operadores actúan sobre las funciones, transformándolas en otras funciones. Como par de ejemplos tenemos:

- «multiplicar por dos» es un operador, pues transforma toda función  $f(x)$  en la función  $g(x) = 2f(x)$ .
- «derivar respecto a  $x$ » es también un operador, pues opera sobre  $f(x)$ , dando como resultado  $g(x) = df/dx$ .

**PROBLEMA 6.9** a) ¿«Tomar la raíz cuadrada» es un operador? b) ¿Es un operador «integrar» de cero a  $x$ ?

*Respuesta* a) No, pues a cada función asigna dos resultados. Por ejemplo,  $\sqrt{x^2} = \pm x$ .  
b) Sí.

**Ejemplo 6.6** Aplique el operador de energía cinética a la función  $\Psi = e^{2ix}$ , donde  $i = \sqrt{-1}$ , para verificar la ecuación (6-30) o refutarla.

Calculemos la segunda derivada de  $\Psi$ :

$$\frac{d\Psi}{dx} = \frac{de^{2ix}}{dx} = 2ie^{2ix}$$

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = \frac{d}{dx} \left[ \frac{d\Psi}{dx} \right] = \frac{d}{dx} (2ie^{2ix}) = -4e^{2ix} = -4\Psi$$

Multiplicando esta ecuación por  $-\frac{\hbar^2}{2m}$ , obtenemos

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} = \frac{2\hbar^2}{m} \Psi$$

En el lado izquierdo de esta ecuación tenemos al operador de la energía cinética actuando sobre  $\Psi$ , es decir,

$$\hat{E}_c \Psi = \frac{2\hbar^2}{m} \Psi$$

Comparando esta relación con la (6-30) es claro que la energía cinética de la partícula representada por  $\Psi$  es<sup>6</sup>

$$E_c = \frac{2\hbar^2}{m}$$

Vemos que empezamos a dar respuesta a alguna de las preguntas e incógnitas presentadas al final de la sección anterior. La función de onda de una partícula o sistema dados no presenta, aparentemente, una interpretación clara y una utilidad inmediata, pero al hacer actuar sobre ella al operador adecuado, puede ser empleada para darnos a conocer los valores de las variables dinámicas del sistema bajo estudio. Lo anterior parece ser cierto, al menos cuando la función de onda,  $\Psi$ , satisfaga ecuaciones como la (6-30).

<sup>6</sup> No se tome en cuenta, por el momento, que las unidades de  $E_c$  no son unidades de energía.

El hallazgo decisivo de Schroedinger fue presentar un método para encontrar los operadores de cada variable dinámica de un sistema dado. Hasta ahora sólo hemos presentado el operador de la energía cinética,

$$\hat{E}_c = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}, \quad (6-31)$$

pero Schroedinger mostró cómo obtener cualquier otro.

**Ejemplo 6.7** La expresión clásica de la energía cinética de una partícula que se mueve en una dimensión es

$$E_c = p^2/2m$$

Conocido el operador de la energía cinética (6-31), obtenga:

- El operador del cuadrado de la cantidad de movimiento.
- El operador de la cantidad de movimiento.

*Solución*

- Partiremos del supuesto de que la expresión clásica se cumple también por los correspondientes operadores mecánico-cuánticos  $\hat{E}_c$  y  $\hat{p}_x^2$ , es decir,

$$\hat{E}_c = \hat{p}_x^2/2m$$

De esta expresión podemos despejar el operador de  $p_x^2$  como

$$\hat{p}_x^2 = 2m\hat{E}_c = -\hbar^2 \frac{d^2}{dx^2}$$

- Debemos entender, antes que nada, el significado del cuadrado de un operador. Multiplicar un operador por sí mismo es algo que no tiene sentido, pues los operadores no son números, sino «recetas» o transformaciones de una función en otra. El cuadrado de un operador debe entenderse como la aplicación, dos veces sucesivas, del mismo. Así,  $\hat{p}_x^2$  actuando sobre una función  $\Psi$  no es más que el resultado de aplicar  $\hat{p}_x$  sobre  $\Psi$  y volverlo a aplicar nuevamente, es decir,

$$\hat{p}_x^2\Psi = \hat{p}_x(\hat{p}_x\Psi)$$

Para obtener  $\hat{p}_x$  debemos razonar qué transformación aplicada dos veces produce el mismo efecto que  $\hat{p}_x^2$ , o sea,

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

Es obvio que  $\hat{p}_x$  debe contener una primera derivada, la que al actuar dos veces se convierte en la segunda derivada. Además, para que aparezca el factor  $-\hbar^2$ , es necesario introducir a  $i = \sqrt{-1}$  en la definición de  $\hat{p}_x$ , pues de otra forma nunca alcanzaremos el signo menos deseado. La respuesta es, entonces<sup>7</sup>,

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{d}{dx} \quad (6-32)$$

<sup>7</sup> También pudo escribirse  $\hat{p}_x = i\hbar \frac{d}{dx}$ , pero se prefiere (6-32), con el signo menos.

La misma ecuación de Schroedinger unidimensional, (6-27), puede escribirse ahora, en notación de operadores, como sigue

$$\boxed{\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V \right] \Psi = E\Psi} \quad (6-33)$$

Debe entenderse que esto *no significa* haber sacado  $\Psi$  como factor común a la derecha (en el lado izquierdo de la igualdad). Más bien, lo que representa (6-33) es que debe aplicarse sobre  $\Psi$  la suma de dos operadores, siendo el primero el de la energía cinética y el segundo el de la potencial, que simplemente actúa sobre la función de onda multiplicativamente. Por tanto, podemos reescribir (6-33) como

$$(\hat{E}_c + \hat{V})\Psi = E\Psi \quad (6-34)$$

Al operador  $\hat{E}_c + \hat{V}$  se le conoce como operador de energía total u *operador hamiltoniano*, en honor del físico irlandés Hamilton, denotado por  $\hat{H}$ . De esta manera, la ecuación de Schroedinger puede escribirse, para el caso unidimensional, como

$$\boxed{\hat{H}\Psi = E\Psi} \quad (6-35)$$

donde

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V$$

Ecuaciones como la (6-35) o la (6-30) se conocen como *ecuaciones de valores propios*. En forma general, dado un operador cualquiera,  $\hat{A}$ , la ecuación

$$\hat{A}\Psi = a\Psi \quad (6-36)$$

es la ecuación de valores propios del operador  $\hat{A}$ . A las funciones que satisfacen (6-36) se les denomina *funciones propias del operador  $\hat{A}$* , y a los valores numéricos,  $a$ , de (6-36) se les conoce como *valores propios del operador  $\hat{A}$* .

Resolver una ecuación de valores propios como la (6-36) implica encontrar todas las funciones  $\Psi$  que se convierten en sí mismas al aplicar el operador  $\hat{A}$ , excepto por la multiplicación de un valor constante,  $a$ .

Como hemos visto, en mecánica cuántica aparecen problemas de valor propio. La misma ecuación de Schroedinger lo es. Por ello, es conveniente ejemplificar la resolución de un problema de este tipo.

**Ejemplo 6.8** Aplique el operador  $\partial^2/\partial x^2$  sobre las funciones de  $x$  y  $t$ :

a)  $\Phi(x, t) = e^{-xt}$

b)  $\Theta(x, t) = \text{sen}(x - t)$

e indique si alguna de ellas es propia del operador.

*Solución* Debemos aplicar el operador  $d/dx$  dos veces sucesivas.

- a) Para efectos de derivar respecto a  $x$ ,  $t$  se toma como una constante. La primera derivación resulta

$$\frac{d\Phi}{dx} = \frac{\partial(e^{-xt})}{\partial x} = -te^{-xt}$$

y la segunda,

$$\frac{\partial^2\Phi}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial\Phi}{\partial x} \right) = \frac{\partial(-te^{-xt})}{\partial x} = (-t)^2 e^{-xt} = t^2 e^{-xt}$$

Como hemos obtenido la función original multiplicada por  $t^2$ , lo que no es una constante, pues depende de la variable  $t$ , esta función no es propia del operador.

- b) En este caso, la primera y segunda derivadas conducen a

$$\begin{aligned} \frac{\partial\Theta}{\partial x} &= +\cos(x-t) \\ \frac{\partial^2\Theta}{\partial x^2} &= -\text{sen}(x-t) \end{aligned}$$

Por tanto,  $\text{sen}(x-t)$  sí es una función propia de  $d^2/dx^2$ , con valor propio igual a  $-1$ .

**Ejemplo 6.9** Demuestre que la función  $f(x) = xe^x$  es propia del operador  $\hat{A} = (d/dx - 3)(d/dx + 1)$ . Encuentre el valor propio.

*Solución* El operador  $\hat{A}$  está definido como la aplicación sucesiva de dos operadores, es decir,

$$\hat{A}[f(x)] = (d/dx - 3)(d/dx + 1)f(x)$$

Primero haremos actuar el operador de la derecha, el más cercano a  $f(x)$ ,

$$\hat{A}[f(x)] = (d/dx - 3)(df/dx + f)$$

Ahora, el operador  $(d/dx - 3)$  debe aplicarse sobre la función de la derecha  $(df/dx + f)$ , lo cual implica que hay que multiplicar a esta función por  $-3$  y luego sumarle su derivada. Realizando esto, tenemos

$$\hat{A}[f(x)] = \frac{d}{dx}(df/dx + f) - 3(df/dx + f)$$

o sea,

$$\hat{A}[f(x)] = d^2f/dx^2 + df/dx - 3df/dx - 3f$$

$$\hat{A}[f(x)] = d^2f/dx^2 - 2df/dx - 3f$$

Sustituyendo la función  $f(x) = xe^x$  y sus derivadas:

$$\frac{d(xe^x)}{dx} = xe^x + e^x$$

$$\frac{d^2(xe^x)}{dx^2} = \frac{d}{dx}(xe^x + e^x) = xe^x + 2e^x$$

obtenemos lo siguiente:

$$\hat{A}[f(x)] = xe^x + 2e^x - 2(xe^x + e^x) - 3xe^x = -4xe^x = -4f(x)$$

Como se obtiene la misma función  $f(x)$  multiplicada por un factor constante ( $-4$ ), la función sí es propia del operador;  $-4$  es su valor propio.

**PROBLEMA 6.10** Aplique el operador del ejemplo anterior a las funciones

- a)  $f(x) = e^{-x}$
- b)  $f(x) = e^x \cos x$

Si son propias del operador, indique el valor propio.

**PROBLEMA 6.11** Siendo  $\hat{A}$  el operador «elevar al cuadrado», indique qué funciones  $f(x)$  satisfacen el problema de valor propio

$$\hat{A}[f(x)] = af(x)$$

*Respuesta* Todas las funciones constantes:  $f(x) = a$ .

**Ejemplo 6.10** Resuelva el problema de valor propio del operador  $\hat{A} = d/dx$ .

*Solución* La ecuación de valor propio para el operador derivada es, según (6-36),

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

Para resolver esta ecuación basta un rearrreglo:

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

y una integración

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

Conviene introducir la constante de integración como  $\ln C$ , o sea,

$$\ln \Psi = ax + \ln C$$

Pasando  $\ln C$  al lado izquierdo, podemos despejar  $\Psi$  como

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

Estas son las funciones propias del operador derivada respecto a  $x$ . Existe una para cada elección de  $C$  y de  $a$ .

Particularizando, podemos decir que  $e^{2x}$  es una función propia de  $d/dx$  con valor propio 2.

**PROBLEMA 6.12** Sea  $\hat{A}$  el operador «intercámbiense las coordenadas  $x$  e  $y$ », que opera sobre una función  $\Psi(x, y)$ .

Encuentre una función propia de este operador:

- a) Con valor propio  $a = 1$ .
- b) Con valor propio  $a = -1$ .

*Respuesta* En ambos casos existe una multitud de soluciones; por ejemplo:

- a)  $\Psi = x^2y^2$
- b)  $\Psi = x^2y - y^2x$

Según puede verse en (6-35), la función de onda,  $\Psi$ , de un sistema es una función propia del operador hamiltoniano, con valor propio  $E$ , la energía total. Debe ser claro que, por obtenerse de una ecuación diferencial, existen multitud de posibilidades (en principio) para la función de onda y para la energía  $E$ , a menos que existan restricciones adicionales.

Una vez obtenida la función de onda al resolver la ecuación (6-35), intentaremos conocer otras propiedades mecánicas del sistema en cuestión. Aquí podemos encontrarnos con dificultades, pues  $\Psi$  no necesariamente es una función propia de algún otro operador mecánico cuántico. Es decir,  $\Psi$  siempre es una función propia del hamiltoniano  $\hat{H}$ , pero no siempre lo es de otro operador. Si tenemos suerte, habrá ciertos operadores  $\hat{A}$ , para los que  $\Psi$  sí sea función propia. En ese caso, los eigenvalores,  $a$ , nos indicarán los posibles valores de la variable dinámica cuyo operador mecánico-cuántico es  $\hat{A}$ . Sin embargo, existirán otros operadores,  $\hat{B}$ , para los que

$$\hat{B}\Psi \neq b\Psi \quad (6-37)$$

En ese caso, ¿cómo podremos hallar los posibles valores de la variable dinámica con operador  $\hat{B}$ ?

La respuesta de la mecánica cuántica es contundente: *no todas las variables dinámicas de un sistema están determinadas con absoluta precisión*. Esta es una diferencia fundamental entre mecánica clásica y cuántica. La última no puede proporcionarnos toda la información que desearíamos obtener de nuestro sistema. En muchos casos, debemos contentarnos con obtener información estadística sobre el comportamiento de nuestro sistema; por ejemplo, cuál es la velocidad promedio de una partícula.

Así, algunas de las variables dinámicas del sistema (aquellas para las cuales  $\Psi$  es función propia de su operador asociado) estarán perfectamente determinadas, mientras que los valores de las otras variables no podrán conocerse con toda precisión. Al menos, la mecánica cuántica permite calcular el valor promedio o valor esperado de una variable dinámica,  $\hat{A}$ , representando por  $\langle A \rangle$ , mediante la ecuación

$$\langle A \rangle = \frac{\int \Psi^* \hat{A} \Psi dv}{\int \Psi^* \Psi dv} \quad (6-38)$$

En (6-38),  $\Psi^*$  es el complejo conjugado de  $\Psi$ , pues ésta puede ser una función compleja, y la integral se extiende sobre todo el espacio. Esta ecuación volverá a ser discutida en la sección 6.4.2, donde analizaremos más detenidamente los aspectos estadísticos de la mecánica cuántica.

El formalismo de la mecánica cuántica es, como se observa, muy complejo. La función de onda no es útil, al fin y al cabo, más que para obtener indirectamente, a través de operadores, los valores precisos o promedio de las variables dinámicas del sistema bajo consideración. Esto, lo que constituye una

complicación aparentemente innecesaria, no ha podido simplificarse. Debemos, entonces, partir de la realidad de nuestro sistema físico; tomar la escalera y entrar en el espacio nebuloso de las funciones de onda y los operadores, para retornar con la respuesta sobre el valor preciso o promedio de tal o cual variable dinámica de nuestro sistema.

### 6.3.3 Extensión a más dimensiones y a más de una partícula

El problema de una dimensión y una sola partícula que acabamos de abordar (Secs. 6.3.1 y 6.3.2) puede generalizarse para un espacio de mayor dimensión y con más de una partícula.

La energía total clásica de una partícula que se mueve en tres dimensiones es, por ejemplo,

$$E = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + V(x, y, z) \quad (6-39)$$

donde, ahora, la energía potencial depende de la posición en el espacio tridimensional. Para obtener el correspondiente operador hamiltoniano, habrá que sustituir cada una de las variables en (6-39) por sus operadores mecánico-cuánticos asociados. Para la cantidad de movimiento unidimensional, obtuvimos el operador (6-32). En tres dimensiones, la generalización que procede consiste en considerar los operadores

$$\begin{aligned} \hat{p}_x &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \\ \hat{p}_y &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \\ \hat{p}_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \end{aligned} \quad (6-40)$$

cuyos cuadrados son

$$\begin{aligned} \hat{p}_x^2 &= -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \\ \hat{p}_y^2 &= -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial y^2} \\ \hat{p}_z^2 &= -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial z^2} \end{aligned} \quad (6-41)$$

para obtener el operador de la energía cinética:

$$\hat{E}_c = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] \quad (6-42)$$

Podemos definir al operador laplaciano,

$$\nabla^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (6-43)$$

para reescribir (6-42) como

$$\hat{E}_c = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \quad (6-44)$$

Por otra parte, la energía potencial se considera nuevamente como un operador multiplicativo, pues depende sólo de las coordenadas espaciales  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Así, el operador hamiltoniano tridimensional para una partícula es

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x, y, z) \quad (6-45)$$

La función de onda de esta partícula que «vive» en tres dimensiones se obtendrá de la ecuación de valores propios

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

al igual que en el caso unidimensional. Sin embargo, ahora  $\Psi$  dependerá de tres coordenadas, para que el hamiltoniano pueda actuar sobre ella.

Vemos, entonces, que la mecánica cuántica (independiente del tiempo) se reduce a resolver el problema de valores propios para el operador  $\hat{H}$ , de donde obtendremos tanto a la función de onda,  $\Psi$ , como a la energía total,  $E$ . Inmediatamente, empleando otros operadores, pueden encontrarse los valores esperados de otras variables dinámicas.

**Cada sistema particular tiene su propio operador hamiltoniano. Cuando exista más de una partícula, digamos  $N$  de ellas, habrá que incorporar en  $\hat{H}$  tanto los operadores de energía cinética de cada partícula, como las energías potenciales del caso. La función de onda dependerá aquí de las tres coordenadas de la primera partícula, de las tres de la segunda, ..., y de las tres de la última. Es decir,**

$$\Psi = \Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_N, y_N, z_N)$$

**por lo que será una función de  $3N$  coordenadas.**

En todos los casos, la función de onda no debe interpretarse más que como una función de la (o las) coordenada(s) de la(s) partícula(s) del sistema, que puede tomar valores reales o complejos, relativos a la amplitud de la onda característica del sistema.

### 6.3.4 La mecánica cuántica como un modelo

En la sección anterior hemos planteado, un poco informalmente, los principios o postulados de la mecánica cuántica. Para quien los conozca por primera vez

ahora, estos principios serán juzgados como muy abstractos y complicados, y *tendrá mucha razón*. En lugar de que cada variable del sistema estudiado tenga asociado un valor numérico dado, la mecánica cuántica introduce un operador. Así, por ejemplo, la energía cinética de una partícula no será un número determinado de joules, sino una instrucción precisa que pueda actuar sobre la función de onda de la partícula. Cualquiera se sorprende al enterarse de este hecho, pues en otras ramas de la ciencia ello no resulta necesario.

El objetivo de esta sección es presentar a la mecánica cuántica como un modelo teórico y justificar su validez. Para ello, entraremos en un breve relato de la significación de la ciencia y de la construcción de modelos en ella.

La *observación* y la *experimentación* son nuestra fuente de conocimiento del mundo que nos rodea. Sin embargo, no podemos conformarnos simplemente con acumular los datos que resultan de experimentos, pues en poco tiempo nos perderíamos entre tanta información. Se analizan dichos datos, buscando regularidades en el comportamiento de los sistemas, lo que lleva a la enunciación de *leyes*. Así, en las leyes acostumbramos resumir una multitud de resultados experimentales. Es mucho más cómodo contar, por ejemplo, con las leyes de los gases que con una enorme tabla de datos de presiones, temperaturas y volúmenes para una infinidad de gases.

La ciencia va más allá. Muchas veces no nos resulta del todo satisfactorio contar con una serie de leyes empíricas, sino que deseamos buscar regularidades entre las mismas, o bien, explicarnos por qué dichas leyes existen y se manifiestan, y hasta encontrar relaciones entre ellas. Para ello construimos *teorías* y *modelos*.

**Resulta curioso y paradójico que, en su afán por conquistar conceptualmente la realidad, el hombre construya idealizaciones, como modelos y teorías.**

Existen modelos de diversos tipos. En los *modelos conceptuales* se pretende que éstos nos proporcionen una imagen de lo real. Para un sistema dado, construimos un *objeto modelo* o modelo conceptual que lo represente. Una molécula vibrando puede representarse, por ejemplo, como dos masas unidas por un resorte. Sin embargo, un objeto modelo no basta para estudiar un sistema. Es necesario construir una *teoría* del objeto modelo, que se conoce como *modelo teórico*.

**Podemos definir a un modelo teórico como un sistema hipotético-deductivo que concierne a un objeto modelo.**

En los modelos teóricos, que en general son de naturaleza algebraica, cada parámetro distintivo del objeto modelo tendrá asociado un símbolo algebraico. Además, el modelo teórico deberá especificar las reglas algebraicas que gobiernen las relaciones entre los símbolos. Es decir, debe dar a conocer la red de

fórmulas que se usará alrededor del objeto modelo. Y algo más: en su aplicación específica a un objeto modelo, el modelo teórico permitirá obtener predicciones cuantitativas del sistema real que el objeto modelo representa.

Cuando las predicciones teóricas sobre un sistema real concuerdan con los valores experimentales obtenidos, habremos construido un objeto modelo razonable con un soporte teórico adecuado. Si, por el contrario, no se concuerda con los hechos, caben diversas posibilidades: variar el objeto modelo o conservarlo, pero modificando las ideas teóricas, o cambiar ambos. Así, si ciertos cálculos sobre el espectro de un átomo no prosperan, se podrá tratar de complicar el modelo del átomo o modificar la teoría de interacción radiación-materia.

Intentemos, a continuación, analizar la mecánica cuántica dentro del contexto que hemos elaborado, y comparémosla con la mecánica clásica. Para ejemplificar, escogeremos a un átomo como el sistema real a estudiar.

Para Rutherford, el objeto modelo (el átomo modelo) es una idealización concreta: un núcleo y varios electrones girando a su alrededor, ambos considerados como cargas puntuales y dotados de ciertas masas. El modelo teórico asocia símbolos a cada parámetro del átomo modelo y consiste de las ecuaciones de movimiento de la mecánica y electrodinámica clásicas. Las predicciones obtenidas sobre el espectro atómico son notablemente diferentes a las alcanzadas experimentalmente. Este modelo teórico no resulta útil<sup>8</sup>.

**Para Schroedinger, el modelo de átomo lo constituye un operador hamiltoniano. En él deben estar representadas todas las contribuciones energéticas que se espera que existan en los átomos reales. En este caso, el objeto modelo es altamente abstracto. Por otra parte, el modelo teórico permite, a partir del hamiltoniano, obtener la función de onda del átomo, que no corresponde a ningún observable del sistema real. Es decir,  $\Psi$  no es ninguna predicción que pueda corroborarse experimentalmente. Debido a ello, la teoría cuántica nos provee de reglas para obtener los operadores de todas las variables dinámicas del átomo y de la manera de efectuar predicciones sobre dichas variables. Para ello, emplea a la función de onda y relaciones, como la (6-38), para obtener los valores esperados para diversas magnitudes.**

Respecto a los cálculos teóricos de espectros atómicos, éstos han resultado comparables con los experimentales. Este modelo teórico ha resultado útil, a pesar de su alta dosis de abstracción e incomprensibilidad iniciales.

Vale la pena mencionar que la mecánica cuántica ha sido sometida a prueba innumerables veces. Siempre que el operador hamiltoniano (el objeto modelo) ha sido construido considerando las contribuciones más sustanciales del caso, y que la función de onda se ha obtenido con la suficiente precisión, el aparato matemático de la mecánica cuántica ha alcanzado resultados *casi idénticos* a los experimentales.

<sup>8</sup> Sin embargo, el objeto modelo fue de utilidad manifiesta para explicar los experimentos de Geiger y Marsden (véase Sec. 2.10.3).

Desgraciadamente, mediante la mecánica clásica, nos hemos acostumbrado a resolver problemas físicos empleando números y variables. Por esto, nos resulta descabellado que haya que recurrir a operadores y funciones de onda para obtener resultados teóricos comparables a los reales. Pero debemos irnos acostumbrando a ello, aunque no nos guste representar a una molécula o una reacción química mediante un operador hamiltoniano. Sólo así sabemos obtener resultados teóricos aceptables, pues está de sobra demostrado que el álgebra de números no es adecuada para representar las relaciones entre las entidades físicas pertenecientes a sistemas «pequeños». Así, las propiedades que caracterizan a un estado particular del sistema, tales como su energía, cantidad de movimiento, posición, etc., no pueden representarse por un número que indique su magnitud, sino por una instrucción (operador) que actúe sobre la función de onda.

**Aunque sus predicciones sean correctas, la naturaleza abstracta de la mecánica cuántica, y el hecho de que sus resultados corresponden a valores medios o esperados para las propiedades físicas del sistema, han llevado a que su interpretación como teoría no sea simple. Es más, hasta la fecha existen varias interpretaciones de esta ciencia, algunas de ellas en conflicto mutuo. Este hecho no resta validez a una teoría, incluso la hace más interesante, pero hemos de saber discernir entre lo que es predicción de la mecánica cuántica y lo que es interpretación de la mecánica cuántica.**

#### 6.4 INTERPRETACION ESTADISTICA DEL CUADRADO DE LA FUNCION DE ONDA

En 1927, Max Born propuso<sup>9</sup> que al cuadrado de la función de onda<sup>9</sup> se le diera un significado físico-estadístico, el cual discutimos y presentamos en esta sección.

La interpretación de Born ha sido criticada o replanteada en otros términos, pero resulta de uso común en mecánica cuántica.

**Si  $\Psi$  representa la función de onda de un sistema que contiene una partícula, entonces  $|\Psi|^2$  debe interpretarse como la densidad de probabilidad para la posición de la partícula.**

Ya que el término «densidad de probabilidad» puede resultar no conocido por los lectores, aclararemos su significado en la sección 6.4.1, donde nos

<sup>9</sup> La función de onda no toma necesariamente sólo valores reales, puede ser una función compleja. El cuadrado de un número complejo se define como el producto (complejo) de él por su conjugado:  $|a + bi|^2 = (a + bi)(a - bi) = a^2 + b^2$  (el cual siempre es real). Por ello, representaremos al cuadrado de la función de onda como  $|\Psi|^2$ .

extenderemos sobre la interpretación de Born. En la sección 6.4.2 tocaremos otros aspectos estadísticos de la mecánica cuántica.

Desde ahora vale la pena aclarar, como lo hace De la Peña en su texto, que

*«... la probabilidad se entenderá, de aquí en adelante, en su sentido objetivo, es decir, la probabilidad mide una propiedad del sistema y no, por ejemplo, nuestro grado de conocimiento del sistema o el grado de confianza de nuestra predicción sobre el comportamiento del sistema.»*

De esta confusión acerca de lo que la probabilidad representa en mecánica cuántica han nacido diversas corrientes que, actualmente, se encuentran en pugna.

### 6.4.1 Probabilidad y densidad de probabilidad

Hasta cierto punto, estamos acostumbrados a trabajar con probabilidades para conjuntos finitos de eventos. Por ejemplo, las posibilidades del tiro de una moneda están representadas por el conjunto de dos elementos,  $S = \{\text{cara, cruz}\}$ . El conjunto de eventos para el tiro de un dado es  $S = \{1, 2, 3, 4, 5, 6\}$ . El conjunto  $S$ , llamado *espacio-muestra*, contiene todos los posibles resultados de un experimento aleatorio.

*Una función de probabilidad  $P(E)$  es tal que asigna un número entre 0 y 1 a la probabilidad de que suceda el subconjunto  $E$  de eventos.*

**Ejemplo 6.11** ¿Cuál es la función de probabilidad para el tiro de un dado no cargado?

*Solución* Ya que se trata de un dado no cargado, cada cara del dado tiene la misma probabilidad de resultar; por ello tenemos, por ejemplo, que para el subconjunto  $E = \{1\}$ ,  $P(E) = 1/6$ . Es decir, después de un gran número de tiradas, una de cada seis mostrará al uno como resultado. El mismo valor de probabilidad tendrá cualquier subconjunto de un elemento.

$$P(\{1\}) = P(\{2\}) = P(\{3\}) = P(\{4\}) = P(\{5\}) = P(\{6\}) = 1/6$$

Si  $E = \{1, 2\}$ ,  $P(E)$  representará la probabilidad de obtener, al tirar el dado, un número menor que tres. En este caso,

$$P(\{1, 2\}) = P(\{1\}) + P(\{2\}) = 1/6 + 1/6 = 2/6$$

Este comportamiento debe seguir cualquier función de probabilidad. Generalizando, si  $E_1, E_2, \dots, E_n$  son subconjuntos de  $S$  que no tienen elementos en común uno con otro, entonces

$$P(E_1 \cup E_2 \cup \dots \cup E_n) = P(E_1) + P(E_2) + \dots + P(E_n)$$

Esta fórmula nos permite obtener la probabilidad para cualquier subconjunto de  $S = \{1, 2, 3, 4, 5, 6\}$ .

**PROBLEMA 6.13** ¿Cuál es la probabilidad de que suceda cualquiera de los eventos posibles? En otras palabras, ¿qué vale  $P(S)$ ?

PROBLEMA 6.14 En una bolsa opaca se tienen cuatro canicas: dos rojas, una azul y una amarilla. El experimento consiste en sacar dos de ellas al azar.

- a) ¿Cuál es el espacio muestra,  $S$ ?
- b) ¿Cuál es la probabilidad de que ambas canicas sean rojas?
- c) ¿Cuál es la probabilidad de que al menos una canica sea roja?

Respuesta b)  $1/6$ . c)  $5/6$ .

Las probabilidades  $P(E)$  se determinan realizando un gran número de experimentos y tomando el cociente

$$P(E) = \frac{\text{número de eventos con resultado en } E}{\text{número total de experimentos}}$$

Salvo las complicaciones que pueden surgir en los cálculos, las probabilidades de eventos con espacio-muestra finito no tienen mayor problema. La dificultad surge cuando el espacio  $S$ , así como el subconjunto  $E$ , no son finitos. Este es el caso que nos interesa analizar a propósito de la interpretación de Max Born. La mayoría de las variables físicas como tiempo, posición, velocidad, etc., son de este tipo, pues toman valores sobre los números reales.

A continuación, será claro, mediante un ejemplo, que para una variable continua sólo tiene sentido preguntarse por la probabilidad cuando se considera un intervalo de valores de la variable, y no valores aislados de la misma.

Supóngase que deseamos evaluar la probabilidad de que las llamadas telefónicas duren *hasta* 3 minutos, es decir, de 0 a 3 minutos. A esta probabilidad la llamaremos  $p(3)$ . Tomando un gran número de llamadas al azar,  $p(3)$  se calculará mediante el cociente de casos favorables ( $t \leq 3$ ) entre casos totales ( $t$  arbitrario). Siendo  $N$  el número de llamadas reportadas, tendremos

$$p(3) = \frac{N(0 \leq t \leq 3)}{N(0 \leq t < \infty)}$$

En forma similar, puede evaluarse la probabilidad de que las llamadas duren *hasta*  $t$  minutos, donde  $t$  tome cualquier valor. Una curva como la de la figura 6.9 podría representar el resultado del experimento.

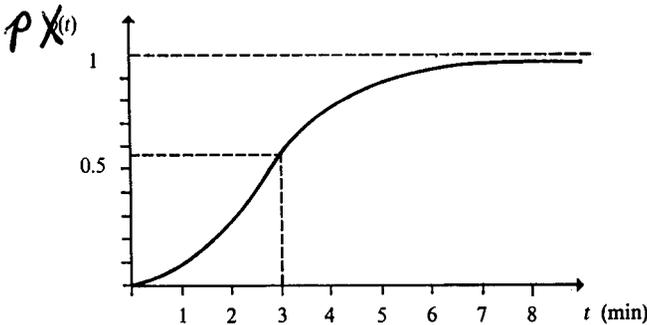


Figura 6.9 Probabilidad acumulativa para la duración de las llamadas telefónicas,  $p(t)$ .

De la figura, la probabilidad de que una llamada dure hasta 3 minutos vale 0.57, o sea, un 57 % de las llamadas concluyen en menos de tres minutos. A  $p(t)$  se le conoce como *probabilidad acumulativa* de la duración de las llamadas.

Si contamos con la función  $p(t)$ , puede calcularse la probabilidad de las llamadas en cualquier intervalo de tiempo dado. Por ejemplo, si deseamos saber cuántas llamadas duran entre 3 y 4 minutos, es claro que

$$P(3, 4) = p(4) - p(3).$$

Preguntémosnos ahora: ¿cuál es la probabilidad de que una llamada dure *exactamente* 3 minutos? Note, antes que nada, que el mismo sentido tiene la pregunta si se consideran 2.9999 minutos o 3.0001 minutos. La respuesta es lógica: dicha probabilidad vale cero. La probabilidad para valores aislados de la variable es cero. Este resultado puede obtenerse mediante el siguiente proceso de reducción progresiva del intervalo de tiempo. La probabilidad de que una llamada dure entre 3 y 3.5 minutos será

$$P(3, 3.5) = p(3.5) - p(3)$$

y, aproximadamente, valdrá la mitad de  $P(3, 4)$ , es decir,

$$P(3, 3.5) \simeq \frac{1}{2}P(3, 4)$$

Si continuamos reduciendo el intervalo de tiempo,

$$P(3, 3.25) \simeq \frac{1}{4}P(3, 4)$$

$$P(3, 3.125) \simeq \frac{1}{8}P(3, 4)$$

así que para cualquier  $\Delta t < 1$ ,

$$P(3, 3 + \Delta t) \simeq \Delta t \cdot P(3, 4) \tag{6-46}$$

Es claro que si  $\Delta t$  sigue reduciéndose, estaremos cada vez más cerca de «exactamente 3 minutos», pero conforme  $\Delta t \rightarrow 0$ ,

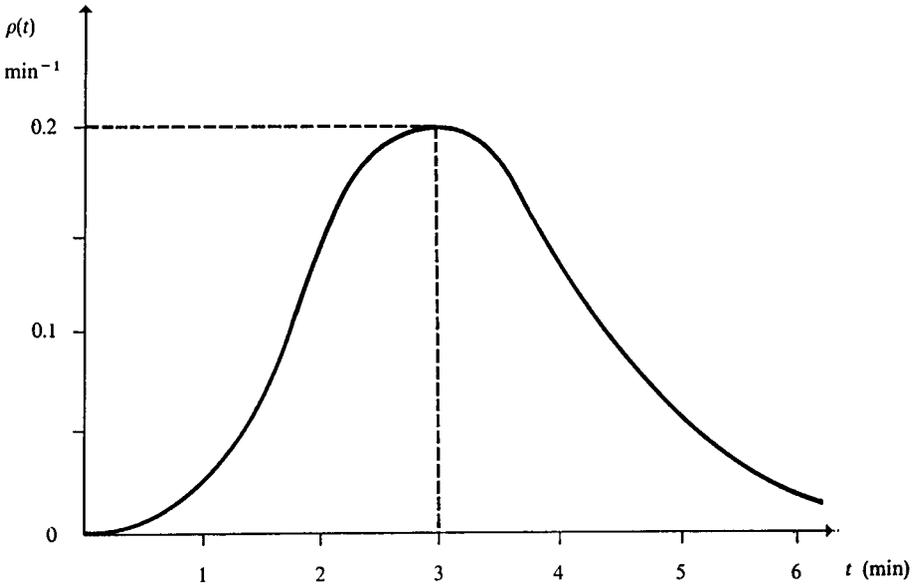
$$P(3, 3 + \Delta t) \rightarrow 0$$

Sin embargo, si el límite se toma no sobre  $P(3, 3 + \Delta t)$ , sino sobre el cociente  $P(3, 3 + \Delta t)/\Delta t$ , entonces el resultado no será cero, sino similar a  $P(3, 4)$ , como puede desprejarse de (6-46). El resultado se conoce como *densidad de probabilidad* de una llamada de tres minutos,  $\rho(3)$ , es decir,

$$\rho(3) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{P(3, 3 + \Delta t)}{\Delta t}$$

Para un tiempo de duración cualquiera,  $t$ ,

$$\rho(t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{P(t, t + \Delta t)}{\Delta t} \tag{6-47}$$



**Figura 6.10** Densidad de probabilidad para la duración de una llamada.

Esta ecuación puede reescribirse usando la probabilidad acumulativa  $p(t)$  como sigue:

$$\rho(t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{p(t + \Delta t) - p(t)}{\Delta t} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta p}{\Delta t} \tag{6-48}$$

En (6-48) hemos obtenido la relación entre la densidad de probabilidad,  $\rho(t)$ , y la probabilidad acumulativa,  $p(t)$ :

$$\rho(t) = \frac{dp}{dt} \tag{6-49}$$

pues ésa es la definición de la derivada.

En la figura 6.10 hemos esbozado una posible forma de la densidad de probabilidad, suponiendo que su máximo ocurre para  $t = 3$  minutos.

Por su definición, (6-48), la densidad de probabilidad tiene unidades de probabilidad por unidad de tiempo. Entonces, el máximo de la figura 6.10 es  $\rho(3) = 0.2 \text{ min}^{-1}$ . Podemos decir que la llamada más *densamente probable* dura tres minutos, pero es incorrecto decir que la llamada más *probable* dura tres minutos. ¿Es correcto decir que «el 20% de las llamadas *por minuto* duran tres minutos»? La respuesta es sí. Para profundizar sobre esta interpretación de  $\rho(t)$ , tomaremos dos ejemplos usuales.

**a) Velocidad**

La velocidad instantánea se define en forma muy similar a la densidad de probabilidad de (6-48). Si un objeto se mueve en una dimensión y tiene la

posición  $x(t)$  al tiempo  $t$  y pasa a  $x(t + \Delta t)$  al tiempo  $t + \Delta t$ , la definición de su velocidad instantánea al tiempo  $t$  es

$$v(t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{x(t + \Delta t) - x(t)}{(t + \Delta t) - t} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta x}{\Delta t} \quad (6-50)$$

o sea,

$$v(t) = \frac{dx}{dt} \quad (6-51)$$

¿Cuál es el significado de una velocidad de 30 km/h? Antes que nada, queremos enfatizar el hecho de que una velocidad *en un instante* se mide en unidades de distancia recorrida *por hora*, y nadie se asusta de ello. Una respuesta aceptable podría ser: una vez que, al tiempo  $t$ , el objeto alcanza la velocidad  $v(t) = 30$  km/h, si durante la siguiente hora la velocidad se mantuviera constante, el objeto recorrería 30 km.

Este ejemplo nos es útil para interpretar la densidad de probabilidad de las llamadas telefónicas: una vez que una llamada ha durado tres minutos, si durante el siguiente minuto la densidad de probabilidad se mantuviera constante, entonces la probabilidad de colgar durante ese minuto sería 0.2 (20 % de las llamadas concluirían entre el tercero y el cuarto minutos).

### b) Densidad másica

La densidad es una variable física que se define también mediante un proceso límite.

Si se desea conocer la densidad en un punto dado de un cuerpo  $(x, y, z)$ , se necesita evaluar cocientes de masa entre volumen para una secuencia de piezas que contengan al punto  $(x, y, z)$ , tal que dicha secuencia tienda a ese punto (véase Fig. 6.11).

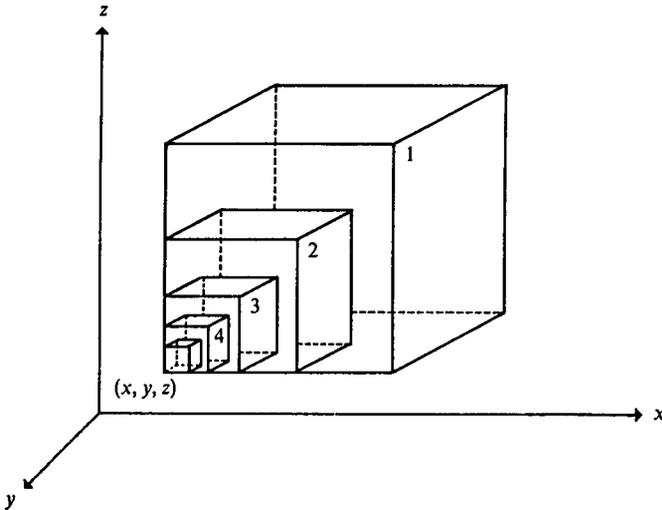
Si llamamos  $m[(x, y, z), \Delta V]$  a la masa de la pieza con volumen  $\Delta V$  que contiene a  $(x, y, z)$ , los cocientes de masa entre volumen nos llevan, sobre la secuencia, a la definición de la densidad en  $(x, y, z)$ , o sea,

$$\rho(x, y, z) = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{m[(x, y, z), \Delta V]}{\Delta V} \quad (6-52)$$

lo que podemos representar como

$$\rho(x, y, z) = \frac{dm}{dV} \quad (6-53)$$

Por supuesto, un punto no posee masa, pero sí tiene densidad. La densidad *en un punto* se mide en gramos *por centímetro cúbico*. Ello puede interpretarse como sigue: si un cubo unitario (con un centímetro de lado) que contenga al



**Figura 6.11** Si definimos una secuencia de cubos como la de esta figura, como todos los cubos tienen como vértice  $(x, y, z)$ , dicha secuencia converge al punto  $(x, y, z)$ .

punto  $(x, y, z)$  tuviera en todos sus puntos la misma densidad que en  $(x, y, z)$ , entonces tendría una masa de  $[\rho(x, y, z) \cdot 1 \text{ cm}^3]$  gramos.

Al emplear las relaciones (6-51), (6-53) y (6-49), podemos afirmar que, para variables continuas, tiene sentido hablar de:

- i) distancia, cuando se mide en un intervalo de tiempo diferente de cero, en cuyo caso

$$d = \int_t^{t+\Delta t} v(t) dt$$

- ii) masa, cuando se considera un volumen (no cero) de sustancia, y se puede calcular como

$$m = \int_V \rho(x, y, z) dV$$

Si la densidad es constante en todo el cuerpo, entonces puede salir de la integral, desembocándose en el conocido caso

$$m = \rho V$$

- iii) probabilidad de duración de una llamada telefónica, cuando se la valúa en un intervalo de tiempo diferente de cero y toma el valor

$$P(t, t + \Delta t) = \int_t^{t+\Delta t} \rho(t) dt$$

Este último caso de una densidad de probabilidad presenta una característica diferente de los dos anteriores. La probabilidad vale uno para todo el intervalo de valores de la variable, es decir,

$$1 = \int_0^{\infty} \rho(t) dt$$

Aprovechando todos los ejemplos tratados, analizaremos a continuación el postulado de Max Born. Supondremos que la partícula descrita por la función de onda  $\Psi$  puede moverse en tres dimensiones. Entonces,  $|\Psi(x, y, z)|^2$  representa la densidad de probabilidad para la posición de la partícula. En el ejemplo anterior (el de las llamadas telefónicas) se discutió la densidad de probabilidad para una variable unidimensional, el tiempo, así que habremos de analizar el significado del postulado de Born con lentitud, pues ahora la densidad de probabilidad varía de punto a punto en un espacio tridimensional.

Volviendo a la figura 6.11, podemos calcular cuál es la probabilidad de que la partícula sea detectada dentro de un cubo de la secuencia. Para ello habremos de realizar un gran número de experimentos y determinar la posición de la partícula. Sea  $P[(x, y, z), \Delta V]$  la probabilidad de que la partícula se encuentre dentro del volumen  $\Delta V$  del cubo que contiene al punto  $(x, y, z)$  y realicemos el proceso límite sobre el cociente de probabilidad entre volumen, ya que así obtendremos  $|\Psi(x, y, z)|^2$ , es decir,

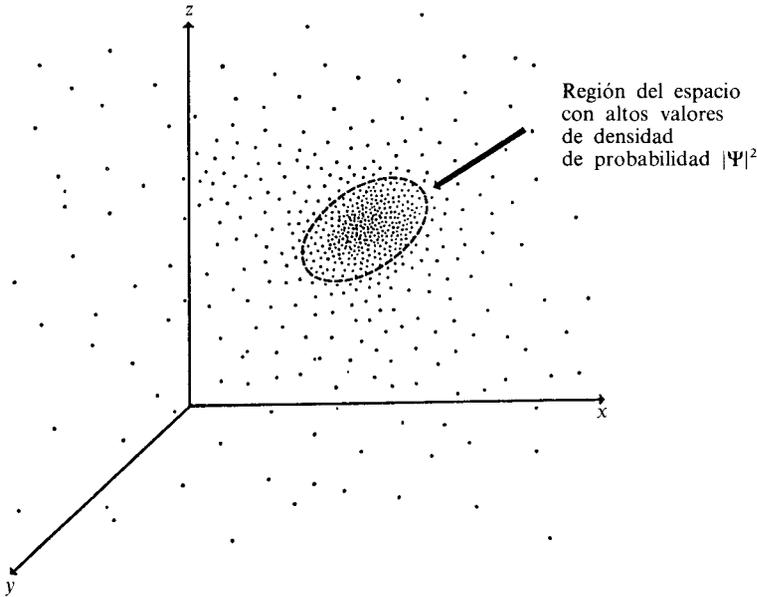
$$|\Psi(x, y, z)|^2 = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{P[(x, y, z), \Delta V]}{\Delta V} \quad (6-54)$$

Lo que puede escribirse como

$$|\Psi(x, y, z)|^2 = \frac{dP}{dV} \quad (6-55)$$

**De estas ecuaciones resulta que  $|\Psi|^2$  tiene unidades de probabilidad por unidad de volumen, así que la función de onda  $\Psi$  debe tenerlas de  $(\text{volumen})^{-1/2}$ , o bien  $(\text{distancia})^{-3/2}$ .**

De (6-55),  $|\Psi(x, y, z)|^2$  tomará valores altos donde, al aumentar sucesivamente un volumen alrededor de  $(x, y, z)$ , la frecuencia o probabilidad de hallar a la partícula crezca abruptamente. En ese caso,  $(x, y, z)$  será un punto con alta densidad de probabilidad de encontrar a la partícula. Es decir, si pudiera llevarse a cabo una multitud de mediciones de la posición de la partícula, encontraremos mayor densidad de puntos experimentales (véase Fig. 6.12) en las regiones del espacio donde  $|\Psi|^2$  toma grandes valores. Por el contrario, en zonas donde rara vez se detecta a la partícula, la densidad de probabilidad,  $|\Psi|^2$ , será pequeña.



**Figura 6.12** Cada punto representa el resultado de una medición de la posición de una partícula.

**Como vemos, el cuadrado de la función de onda nos proporciona una información estadística sobre la partícula. No nos indica si está aquí o allá, sino solamente con qué densidad de probabilidad se encuentra aquí o allá.**

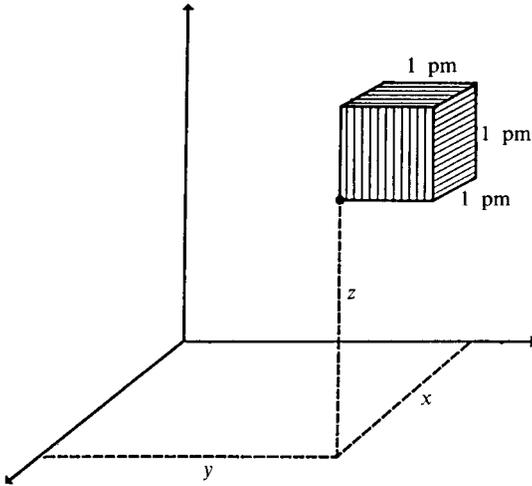
Al igual que interpretamos los ejemplos previos, presentamos en la figura 6.13 una interpretación de  $|\Psi|^2$  como densidad de probabilidad.

Como resulta cierto para cualquier variable continua, no tiene sentido preguntarse por la probabilidad de encontrar a la partícula en un punto, pues siempre vale cero. Para un volumen,  $V$ , del espacio, la probabilidad de encontrar a la partícula debe evaluarse por la integral

$$P(V) = \int_V dP = \int_V |\Psi|^2 dV \tag{6-56}$$

de acuerdo con (6-55).

La ecuación (6-54) o la (6-55) pueden generalizarse si el sistema contiene más de una partícula o sólo contiene una, pero se encuentra restringida a moverse en una o dos dimensiones. En tales casos, la diferencial de volumen debe tomarse en el espacio de definición de la función de onda. Es decir, si tenemos una partícula en una dimensión, entonces debemos reemplazar  $dV$  por  $dx$ ; si la partícula se encuentra en dos dimensiones,  $dV$  representará una dife-



**Figura 6.13** Supongamos que  $|\Psi|^2$  está dada en unidades de picómetros<sup>-3</sup> (probabilidad por picómetro cúbico). Si todos los puntos del cubo unitario de la figura tuvieran la misma densidad de probabilidad que la del punto  $(x, y, z)$ , entonces la probabilidad de encontrar a la partícula dentro del cubo sería  $[|\Psi|^2 \cdot 1\text{pm}^3]$ . Por ello, puede decirse que  $|\Psi|^2$  mide la probabilidad, por unidad de volumen, en un punto.

rencial de área; si existen dos partículas moviéndose en tres dimensiones, como la función de onda es función de  $(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)$ ,  $dV$  representa una diferencial de volumen en este espacio hexadimensional, lo que podría ser  $dV = dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2$ . En este último caso,  $|\Psi|^2$  representa la densidad de probabilidad de encontrar a la partícula 1 en el punto  $(x_1, y_1, z_1)$  y a la partícula 2 en el punto  $(x_2, y_2, z_2)$ .

Cuando, en (6-56),  $V$  represente el volumen de todo el espacio,  $P(V)$  valdrá la unidad, así que, de acuerdo con la interpretación de Born, la función de onda de un sistema debe ser tal que

$$\int_{TE} |\Psi|^2 dV = 1 \tag{6-57}$$

la que se conoce como *condición de normalización* de la función de onda.

Para que la condición de normalización se satisfaga, la función de onda debe aproximarse a cero conforme crezca(n) su(s) argumento(s). Vale la pena mencionar que existen casos especiales de funciones de onda para las cuales la integral de su cuadrado no converge cuando se toma un volumen infinito del sistema. Sin embargo, la norma, en general, es que la ecuación (6-57) debe satisfacerse. Debido a ello, no basta encontrar las posibles soluciones de la ecuación de Schroedinger, sino que entre ellas debemos desechar todas las que no sean normalizables o *cuadrado integrables*.

Otras restricciones adicionales aparecen con el postulado de Born:

- a) Si  $|\Psi|^2$  ha de representar una densidad de probabilidad, entonces  $\Psi$  debe ser una función *continua*, pues no resulta lógico suponer que dicha densidad de probabilidad varíe abrupta, o más bien discontinuamente, en el espacio.
  - b) La función de onda  $\Psi$  debe ser una función matemática bien comportada, que para cada valor en su dominio no posea más que una imagen, o sea, debe ser *univaluada*. De otra forma, tendríamos dos o más valores de la densidad de probabilidad en un mismo punto del espacio, lo que resulta inaceptable.
- Resumiendo,  $\Psi$  debe ser cuadrado integrable, continua y univaluada.

**Ejemplo 6.12**

a) Demuestre que el cuadrado de la función

$$f(x) = \begin{cases} 0, & x < 0 \\ \text{sen } x, & 0 \leq x \leq \pi \\ 0, & x > \pi \end{cases}$$

no integra a la unidad.

b) Encuentre el valor de  $N$  para que  $\Psi(x) = Nf(x)$  esté normalizada.

*Solución*

a) Ya que  $f(x)$  vale cero excepto en el intervalo  $[0, \pi]$ :

$$\int_{-\infty}^{\infty} [f(x)]^2 dx = \int_0^{\pi} [f(x)]^2 dx$$

Sustituyendo el valor de  $f(x)$  en el intervalo mencionado,

$$\int_{-\infty}^{\infty} [f(x)]^2 dx = \int_0^{\pi} \text{sen}^2 x dx$$

Con ayuda de una tabla de integrales, encontramos que

$$\int_0^{\pi} \text{sen}^2 x dx = \left[ \frac{x}{2} - \frac{\text{sen } 2x}{4} \right]_0^{\pi} = \frac{\pi}{2}$$

y entonces,

$$\int_{-\infty}^{\infty} f^2(x) dx = \frac{\pi}{2}$$

de donde el cuadrado de  $f(x)$  no integra a la unidad.

b) Para que  $\Psi(x)$  esté normalizada debe cumplirse que

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

Sustituyendo  $\Psi(x) = Nf(x)$ ,

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^2(x) dx = N^2 \int_{-\infty}^{\infty} f^2(x) dx = 1$$

y empleando el resultado en  $a$ ), tenemos que

$$N^2 \left( \frac{\pi}{2} \right) = 1$$

de donde podemos despejar el valor de  $N$ ,

$$N = \sqrt{\frac{2}{\pi}}$$

Así,  $\Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sin x$  es una función normalizada.

**PROBLEMA 6.15** Dada la función de onda, definida en todo el eje  $x$ ,

$$\Psi(x) = \frac{N}{x^2 + a^2}$$

donde  $a$  es una constante dada, encuentre el valor de  $N$  que normaliza a  $\Psi(x)$ .

*Dato* De una tabla de integrales,

$$\int \frac{dx}{(x^2 + a^2)^2} = \frac{x}{2a^2(x^2 + a^2)} + \frac{1}{2a^3} \operatorname{tg}^{-1} \frac{x}{a}$$

*Respuesta*  $N = \sqrt{\frac{2a^3}{\pi}}$

Para el lector que lo desee, incluimos a continuación unos ejemplos y problemas sobre funciones de densidad de probabilidad. Más ejemplos donde se empleen funciones de onda se analizarán posteriormente.

**Ejemplo 6.13** Suponga que la función

$$\rho(x) = C x e^{-x/20}$$

describe la densidad de probabilidad para la distancia, en metros, que recorre un cohete antes de explotar en el aire.

- Calcule el valor de la constante  $C$  para que  $\rho(x)$  corresponda a una función de densidad de probabilidad aceptable.
- Calcule la distancia recorrida con mayor densidad de probabilidad.
- Calcule la probabilidad de que el cohete explote antes de los 50 m de recorrido.
- Calcule la función de probabilidad acumulativa, es decir, la probabilidad de que el cohete explote entre 0 y  $X$  metros.

*Solución*

- Toda función de densidad de probabilidad debe integrar a la unidad en todo el rango de variación de la variable. En nuestro caso, la probabilidad de que el cohete explote entre 0 y  $\infty$  metros debe ser uno:

$$\int_0^{\infty} \rho(x) dx = 1$$

Sustituyendo la función  $\rho(x)$  e integrando, obtenemos

$$C \int_0^{\infty} x e^{-x/20} dx = C \left[ \frac{e^{-x/20}}{-1/20} (x + 20) \right]_0^{\infty} = 1$$

Dando valores a los límites superior e inferior, tenemos

$$C(400) = 1, \text{ de donde } C = 1/400$$

b) La densidad de probabilidad se maximiza donde  $\frac{d\rho}{dx} = 0$ :

$$\frac{d\rho}{dx} = \frac{e^{-x/20}}{400} (1 - x/20)$$

Igualando a cero, tenemos que  $\rho(x)$  se maximiza para  $x = 20$  m.

c) Ya que

$$\rho(x) = \frac{d\rho}{dx},$$

la probabilidad de explosión entre 0 y 50 m es

$$p(50) = \int_0^{50} \rho(x) dx = \frac{e^{-x/20}}{-20} (x + 20) \Big|_0^{50}$$

$$p(50) = -\frac{70}{20} e^{-50/20} - (-1) = 1 - 0.287 = 0.713$$

Más del 70% de los cohetes explotan antes de los 50 m.

d) Generalizando el inciso anterior,

$$p(X) = \int_0^X \rho(x) dx = 1 - \frac{(X + 20)}{20} e^{-X/20}$$

**PROBLEMA 6.16** Para la distribución de probabilidad del ejemplo anterior, calcule la probabilidad de que un cohete explote entre los 20 y los 40 m de su recorrido.

*Respuesta*  $P(20 < x < 40) = 0.33$ .

**PROBLEMA 6.17** Suponga que la probabilidad de que un pez pique el anzuelo entre 0 y  $t$  minutos después de sumergirlo en el agua es

$$p(t) = 1 - e^{-t}$$

a) Obtenga la función de densidad de probabilidad para que un pez pique al tiempo  $t$ .

*Respuesta*  $\rho(t) = e^{-t}$

**PROBLEMA 6.18** Con el resultado del problema anterior, ¿recomendaría cambiar la carnada si después de tres minutos ningún pez ha picado?

### 6.4.2 Otros conceptos estadísticos en mecánica cuántica

La función de onda al cuadrado representa la densidad de probabilidad de la posición de la partícula. Dado esto, es factible calcular el valor promedio de las propiedades físicas de la partícula, como discutimos en esta sección.

Como sobre la posición de la partícula sólo podemos obtener su comportamiento estadístico, también tenemos que contentarnos con calcular sólo el valor promedio de las variables físicas que la caracterizan.

Para empezar, analizaremos un ejemplo para una variable discreta: ¿cómo se calcula la estatura promedio de un grupo de alumnos? Para ello podemos adoptar dos enfoques:

- a) Dadas las estaturas de los  $N$  alumnos, la estatura promedio puede obtenerse simplemente mediante

$$\langle e \rangle = \frac{e_1 + e_2 + \cdots + e_N}{N} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N e_i$$

- b) Es lógico pensar que varios alumnos pueden tener la misma estatura. Si decimos, por ejemplo, que los alumnos 1, 3, 29 y 40 miden 1.62 m, entonces como

$$e_1 + e_3 + e_{29} + e_{40} = 4 (1.62 \text{ m})$$

es suficiente multiplicar cada estatura  $e_j$  por la frecuencia de alumnos que la presentan  $f_j$  (4, en el ejemplo). Así, la estatura promedio puede calcularse, al igual que en a), pero agrupando los términos en orden de estaturas. La suma se extiende ahora sobre las  $n$  estaturas diferentes, y no sobre el número de alumnos, y cada término es de la forma  $f_j e_j$ , que es la suma de los  $f_j$  alumnos con la misma estatura  $e_j$ . De esta manera, tenemos que

$$\langle e \rangle = \frac{f_1 e_1 + f_2 e_2 + \cdots + f_n e_n}{N}$$

lo que puede reescribirse como

$$\langle e \rangle = (f_1/N)e_1 + (f_2/N)e_2 + \cdots + (f_n/N)e_n$$

Ahora bien,  $f_1/N$  es la fracción de alumnos con la estatura  $e_1$ , o sea, la probabilidad de que al escoger un alumno al azar, éste tenga la estatura  $e_1$ . Definiendo  $p_j = f_j/N$  como la probabilidad de la estatura  $e_j$ , la estatura promedio resulta poder expresarse como

$$\langle e \rangle = p_1 e_1 + p_2 e_2 + \cdots + p_n e_n = \sum_{j=1}^N p_j e_j \quad (6-58)$$

Tanto esta fórmula como la del enfoque *a*) llevan al mismo resultado, pero (6-58) nos será de más utilidad para presentar el caso de un promedio para una variable continua. Todo lo que necesitamos es transcribir (6-58) para el caso de una variable continua con cierta densidad de probabilidad. Es claro que debemos efectuar los siguientes cambios:

- 1) La suma, que en (6-58) se realiza para todas las estaturas posibles, deberá reemplazarse por una integral para todos los valores posibles de la variable.
- 2) La probabilidad  $p_j$  de una estatura dada será sustituida por una diferencial de probabilidad  $dP$ . Cuando la función de densidad de probabilidad sea  $|\Psi|^2 = \Psi^*\Psi$ ,  $dP$  se obtendrá mediante (6-55) como

$$dP = \Psi^*\Psi dV$$

- 3) Las estaturas  $e_j$  se reemplazarán por la variable que desee promediarse. Aplicando estos tres cambios, supóngase que se desea obtener el valor promedio de la coordenada  $z$  de la partícula. La ecuación

$$\langle z \rangle = \int_{TE} \Psi^*\Psi z dV \tag{6-59}$$

permite obtener dicho promedio, la que puede leerse «suma-para todo punto del espacio - de la altura  $z$  del punto por la probabilidad de que la partícula se encuentre en una diferencial de volumen,  $dV$ , situada en ese punto». De esta forma, es clara la relación del caso continuo con el discreto, (6-58).

Sin embargo, para otras propiedades hay que hacer una adaptación. Por ejemplo, la energía cinética en mecánica cuántica se representa por un operador,

$$\hat{E}_c = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$$

Un operador sólo tiene sentido si se aplica sobre la función de onda del sistema; así, no podemos colocarlo en el mismo lugar en el que se encuentra  $z$  en la ecuación (6-59). En estos casos, el operador se introduce aplicado sobre  $\Psi$ , es decir, el promedio de la energía cinética debe obtenerse así:

$$\langle E_c \rangle = \int_{TE} \Psi^*\hat{E}_c\Psi dV$$

o sea, permitiendo que actúe sobre la función de onda y multiplicando posteriormente por el conjugado de la misma.

En todo lo anterior se ha supuesto que la función de onda cumple con la condición de normalización (6-57). De no ser así, el valor esperado o promedio de una variable  $A$  con operador asociado  $\hat{A}$  debe calcularse como

$$\langle A \rangle = \frac{\int_{TE} \Psi^*\hat{A}\Psi dV}{\int_{TE} \Psi^*\Psi dV} \tag{6-60}$$

Esta es, precisamente, la ecuación (6-38) que presentamos anteriormente. Si la función de onda está normalizada, el denominador es la unidad y el numerador puede interpretarse como el valor promedio de  $A$ , una propiedad que depende de la posición de la partícula, usando  $|\Psi|^2$  como función de densidad de probabilidad de su posición.

**Ejemplo 6.14** En el caso independiente del tiempo, la función de onda es una función propia del operador hamiltoniano, como lo establece la ecuación de Schroedinger (6-35), con valor propio  $E$ . Obtenga el valor promedio de la energía mediante la fórmula (6-60).

*Solución* Ya que  $\hat{H}$  es el operador asociado a la energía, aplicando (6-60), tenemos que

$$\langle E \rangle = \frac{\int_{TE} \Psi^* \hat{H} \Psi \, dV}{\int_{TE} \Psi^* \Psi \, dV}$$

Pero podemos sustituir, en el numerador, la ecuación de Schroedinger:

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

y suponer que la función de onda está normalizada para olvidarnos del denominador:

$$\langle E \rangle = \int_{TE} \Psi^* E \Psi \, dV$$

Pero como el valor propio  $E$  es una constante, puede sacarse de la integral, y escribir:

$$\langle E \rangle = E \int_{TE} \Psi^* \Psi \, dV$$

que, por la condición de normalización, lleva a

$$\langle E \rangle = E$$

es decir, el valor promedio de la energía de la partícula resulta ser el valor propio de la ecuación de Schroedinger.

**PROBLEMA 6.19** Dada la función de densidad de probabilidad del ejemplo 6.13, demuestre que la distancia promedio viajada por los cohetes antes de explotar es de 40 m.

El resultado que obtuvimos para el valor promedio de la energía en el ejemplo 6.14 vuelve a repetirse para toda otra propiedad  $A$  para la cual la función de onda sea propia del operador  $\hat{A}$ , según lo indica (6-36). En ese caso tendremos

$$\langle A \rangle = a$$

Toda esta gama de resultados estadísticos que nos provee la mecánica cuántica ha sido criticada agriamente por algunos eminentes científicos. Para Albert Einstein, la mecánica cuántica no es una ciencia completa, aún faltan cosas por descubrir, pues no concebía que sólo pudieran obtenerse datos promedio o

distribuciones de la posición de las partículas. Einstein hizo famosa la frase *Dios no tira dados*, que presenta su reticencia a aceptar que todo lo que podamos obtener del microcosmos sea sólo una visión estadística. Si los electrones se comportan, en promedio, como lo hacen, debe haber una razón aún no descubierta para ello, indicaba Einstein. Otros, como David Bohm, apoyan la misma creencia de que existen *variables ocultas* que determinan el comportamiento estadístico regular de las partículas. Podemos o no estar de acuerdo con esta posición, pero, por lo pronto, podemos asegurar que la mecánica cuántica nos permite obtener, al menos, los valores esperados correctos para las variables dinámicas de los sistemas de partículas. Sobre este particular, seguiremos presentando al lector datos sobre las diversas interpretaciones de la mecánica cuántica, para que pueda ayudarse a discernir sobre lo que constituye el cuerpo de la teoría y lo que está aún sujeto a discusión.

PROBLEMA 6.20 Recurriendo a la función de onda normalizada del ejemplo 6.12:

$$\Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sin x \quad \text{en el intervalo } [0, \pi]$$

$$\Psi(x) = 0, \quad \text{en el resto del eje } x$$

demuestre que el valor esperado de la coordenada  $x$  vale cero, es decir, que

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x) x \Psi(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} x \Psi^2(x) dx = 0$$

PROBLEMA 6.21 Dada la función de onda del problema 6.15:

$$\Psi(x) = \sqrt{\frac{2a^3}{\pi}} \frac{1}{x^2 + a^2}$$

- a) Encuentre el valor esperado de la coordenada  $x$ .
- b) Encuentre el valor esperado del cuadrado de la coordenada  $x$ .

Nota: Use una tabla de integrales.

Respuesta a)  $\langle x \rangle = 0$       b)  $\langle x^2 \rangle = a^2$

## 6.5 LAS RELACIONES DE INCERTIDUMBRE Y SUS IMPLICACIONES

Ya apuntábamos que existen diversas interpretaciones de la mecánica cuántica. La que ha recibido más atención por parte de la comunidad científica es la interpretación de Bohr, Heisenberg, Pauli, Dirac y todo un grupo de físicos que trabajaron, entre 1925 y 1930, en el grupo de Bohr, en Copenhague. Por ello, se ha denominado a ésta la «interpretación de Copenhague de la mecánica cuántica». En la mayoría de los textos escritos sobre este tema domina dicha interpretación, y el lector, creyéndola parte de la teoría, la asimila. Los autores

de este texto estamos en desacuerdo con ese proceder y hemos intentado (no es fácil) separar los aspectos puramente científicos de los filosóficos. En esta sección presentamos las relaciones de incertidumbre, derivadas por Heisenberg, separadas de las diversas interpretaciones filosóficas que generan. En la sección siguiente analizamos su naturaleza estadística, tal como son obtenibles a partir de la mecánica cuántica, y, posteriormente, presentamos algunas de sus interpretaciones más relevantes, las que ejemplificamos, por último, con el experimento de las dos rendijas.

### 6.5.1 Las relaciones de Heisenberg

En 1927, después del nacimiento de la mecánica cuántica, W. Heisenberg presentó las llamadas «relaciones de incertidumbre», que pueden derivarse de la teoría.

Empecemos por definir la *variancia* o *dispersión de un operador*,  $\hat{A}$ , como

$$(\Delta A)^2 = \langle (\hat{A} - \langle A \rangle)^2 \rangle \quad (6-61)$$

Se acostumbra, también, definir la desviación estándar  $\Delta A$ , que no es más que la raíz cuadrada de la variancia, es decir,

$$\Delta A = \sqrt{\langle (\hat{A} - \langle A \rangle)^2 \rangle} \quad (6-62)$$

Recordando que los paréntesis  $\langle \rangle$  representan un valor promedio mecánico cuántico como el de la ecuación (6-60), podemos reescribir (6-61), suponiendo que la condición de normalización de  $\Psi$  se satisface, como

$$\begin{aligned} (\Delta A)^2 &= \langle (\hat{A}^2 - 2\hat{A}\langle A \rangle + \langle A \rangle^2) \rangle \\ (\Delta A)^2 &= \int_{\text{TE}} \Psi^* (\hat{A}^2 - 2\hat{A}\langle A \rangle + \langle A \rangle^2) \Psi \, dV \end{aligned}$$

Separando esta expresión en tres integrales y recordando que  $\langle A \rangle$  es un número que puede salir de las mismas, obtenemos

$$(\Delta A)^2 = \int_{\text{TE}} \Psi^* \hat{A}^2 \Psi \, dV - 2\langle A \rangle \int_{\text{TE}} \Psi^* \hat{A} \Psi \, dV + \langle A \rangle^2 \int_{\text{TE}} \Psi^* \Psi \, dV$$

Identificamos al primer término como el valor esperado del operador  $\hat{A}^2$ ; a la integral del segundo término como  $\langle A \rangle$ , y la integral del tercer sumando, por la condición de normalización, será igual a la unidad, o sea, que

$$\begin{aligned} (\Delta A)^2 &= \langle A^2 \rangle - 2\langle A \rangle \langle A \rangle + \langle A \rangle^2 \\ (\Delta A)^2 &= \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 \end{aligned} \quad (6-63)$$

De acuerdo con esto, podemos expresar a la desviación estándar de (6-62) de la forma siguiente:

$$\Delta A = \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2} \quad (6-64)$$

**Ejemplo 6.15** Para entender el concepto de desviación estándar, desarrollaremos, como hasta ahora, un ejemplo para una variable discreta.

Imaginemos un grupo de cinco alumnos que obtiene las calificaciones siguientes:

ALUMNO	CALIFICACION
1	9
2	8
3	8
4	9
5	8.5
	$\sum_{i=1}^5 c_i = 42.5$

La calificación media es, para este caso discreto,

$$\langle c \rangle = 42.5/5 = 8.5$$

Podemos decir que, en este grupo, todas las calificaciones se desvían poco de la calificación promedio. La desviación estándar es, precisamente, un cuantificador de las desviaciones de la media, así que debe resultar pequeña para este grupo.

Calcularemos  $\Delta c$  a partir de la definición de la varianza

$$(\Delta c)^2 = \langle (c - \langle c \rangle)^2 \rangle$$

Como siempre, para una variable discreta, el promedio especificado por los paréntesis  $\langle \rangle$  implica sumar los términos de cada alumno y dividir entre cinco, es decir,

$$(\Delta c)^2 = \frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 (c_i - \langle c \rangle)^2$$

Sustituyendo  $\langle c \rangle$  y las calificaciones  $c_i$ , obtenemos

$$(\Delta c)^2 = \frac{1}{5}(0.5^2 + (-0.5)^2 + (-0.5)^2 + 0.5^2 + 0^2) = 0.2$$

así que la desviación estándar vale

$$\Delta c = \sqrt{0.2} = 0.447$$

Comparemos este resultado con el de otro grupo, donde las calificaciones de los cinco alumnos difieran más de la calificación promedio:

ALUMNO	CALIFICACION
1	6.5
2	7
3	10
4	9.5
5	9.5
	42.5

La calificación media es la misma, 8.5, pero sin duda estamos ante un grupo más heterogéneo que el primero.

El cálculo de  $\Delta c$  conduce al resultado

$$(\Delta c)^2 = \frac{1}{5}[(-2)^2 + (-1.5)^2 + 1.5^2 + 1^2 + 1^2] = 2.1$$

$$\Delta c = \sqrt{2.1} = 1.45$$

Vemos que la desviación estándar es más del triple de aquella del primer grupo.

**La desviación estándar es una medida de dispersión muy empleada en estadística. Nos da una idea de qué tanto los valores individuales se alejan del valor promedio.**

**$\langle A \rangle$  sólo nos proporciona el valor promedio de la propiedad  $A$ . No sabemos si, durante las diversas mediciones, esta variable física se ha mantenido cercana a su valor promedio o ha oscilado mucho alrededor de él. Esta información la encontramos en  $\Delta A$ .**

Como la varianza es una suma (integral en el caso continuo) de cuadrados de desviaciones respecto al valor promedio, toda desviación de la media contribuye positivamente, así que una varianza será cero sólo cuando la variable tenga siempre el mismo valor.

**Ejemplo 6.16** Calcule la varianza de la energía para un sistema con hamiltoniano independiente del tiempo.

*Solución* Aplicaremos la ecuación (6-64). Ya se demostró, en el ejemplo 6.13, que  $\langle E \rangle = E$ . Resta calcular  $\langle E^2 \rangle$ , que es, por definición,

$$\langle E^2 \rangle = \int_{\text{TE}} \Psi^* \hat{H}^2 \Psi dV = \int_{\text{TE}} \Psi^* \hat{H} \hat{H} \Psi dV$$

Sabemos, de la ecuación de Schroedinger, que  $H\Psi = E\Psi$ , lo que, sustituido arriba, lleva a

$$\langle E^2 \rangle = \int_{\text{TE}} \Psi^* \hat{H} E \Psi dV$$

Siendo  $E$ , el valor propio, una constante, podemos sacarla de la integral y volver a aplicar  $H\Psi = E\Psi$ , para obtener

$$\begin{aligned} \langle E^2 \rangle &= E \int_{\text{TE}} \Psi^* E \Psi dV = E^2 \int_{\text{TE}} \Psi^* \Psi dV \\ \langle E^2 \rangle &= E^2 \end{aligned}$$

Aplicando ahora (6-63), tenemos que

$$(\Delta E)^2 = 0$$

Concluimos que, como la energía tiene varianza nula, cada vez que midamos la energía de un sistema descrito por una función de onda propia del hamiltoniano, obtendremos siempre el mismo valor,  $E$ . Decimos, entonces, que la energía siempre es una variable bien definida para sistemas no dependientes del tiempo.

El resultado del ejemplo anterior es aplicable a cualquier otra variable dinámica siempre que la función de onda sea propia del operador asociado. Es

decir, si  $\Psi$  es una función propia del hamiltoniano y, además, para la variable  $A$  tenemos que

$$\hat{A}\Psi = a\Psi \quad (6-65)$$

entonces,

$$(\Delta A)^2 = 0$$

Esto indica que los valores medidos para la propiedad  $A$  serán siempre los mismos (dentro del margen de error experimental). En ese caso decimos que  $A$  es una constante de movimiento, que toma siempre el valor  $a$ .

Desgraciadamente, la función de onda de un sistema nunca satisface ecuaciones como la (6-65) para todos los operadores mecánico-cuánticos. A éstos podemos englobarlos en dos grupos: los que tienen como funciones propias a aquellas que lo son del operador hamiltoniano, para los cuales su varianza es cero, y aquellos que, al aplicarlos sobre las funciones propias del hamiltoniano, conducen a

$$B\Psi \neq b\Psi, \quad (6-66)$$

los que tienen varianzas estrictamente mayores que cero. Para éstos, al medir repetidas veces la propiedad  $B$  encontraremos todo un conjunto de valores dispersos, con una desviación estándar  $\Delta B$  y media  $\langle B \rangle$ .

Una vez familiarizados con las desviaciones estándar de la mecánica cuántica, presentamos las relaciones de incertidumbre.

**Heisenberg demostró que para dos variables físicas conjugadas, como lo son, por ejemplo, la coordenada  $x$  y la cantidad de movimiento en  $x$ ,  $p_x$ , se cumple la siguiente desigualdad entre sus desviaciones estándar:**

$$(\Delta x)(\Delta p_x) \geq \frac{1}{2} \hbar \quad (6-67)$$

Nunca ambas desviaciones estándar pueden ser cero. O, lo que es lo mismo, posición y cantidad de movimiento no pueden tener operadores que satisfagan simultáneamente la relación (6-65), siendo  $\Psi$  una de las posibles funciones de onda del sistema (propia del hamiltoniano). Es más, si alguna de las desviaciones estándar, ya sea la de  $x$  o la de  $p_x$ , vale cero, la otra tiene que ser infinitamente grande para que la desigualdad (6-67) pueda cumplirse. Si, por ejemplo,  $\Delta p_x = 0$ , en cuyo caso la cantidad de movimiento en  $x$  mostrará siempre el mismo valor experimental,  $\Delta x$  no puede tomar un valor real, pues el producto de cero por cualquier otro real es cero, violándose (6-67). Por ello, la única solución es que  $\Delta x = \infty$ , pues  $(0)(\infty)$  es una indeterminación matemática. En este caso, las determinaciones experimentales de la coordenada  $x$  de la partícula arrojarán datos *absolutamente* dispersos.

Ahora puede resultar claro por qué (6-67) recibe el nombre de «relación de incertidumbre».

No existe sistema cuántico para el cual la posición y la cantidad de movimiento sean variables bien definidas simultáneamente. Si preparamos un buen número de muestras de un sistema para efectuar mediciones experimentales de posición y cantidad de movimiento, nunca lograremos en todas ellas detectar valores constantes de  $x$  y de  $p_x$ . Una o las dos variables arrojarán datos dispersos que satisfarán la desigualdad de Heisenberg (6-67).

Algunos autores suponen que, posiblemente en el futuro, se hallará un sistema de control que supere esta limitación, cuando se sepa a qué se debe el comportamiento aleatorio de las partículas. Otros, los que defienden otra corriente de pensamiento, piensan que la limitación es de carácter esencial, que se trata de un principio de la naturaleza. Por ello se conoce también a (6-67) como el *principio de incertidumbre*.

**Ejemplo 6.17** Aplique la relación de Heisenberg (6-67) a una canica de un gramo, para obtener la desviación estándar o incertidumbre de su posición a partir del dato:  $\Delta v_x = 0.0000001$  cm/s.

*Solución* Obtendremos la desviación estándar de la cantidad de movimiento,  $\Delta p_x$ , a partir de  $\Delta v_x$ ,

$$\Delta p_x = m\Delta v_x = 1 \times 10^{-3} \text{ kg}(1 \times 10^{-9} \text{ m/s}) = 1 \times 10^{-12} \text{ kg m/s}$$

Despejando ahora  $\Delta x$  de la relación de incertidumbre y sustituyendo el valor obtenido para  $\Delta p_x$ , obtenemos

$$\Delta x \geq \frac{h}{4\pi\Delta p_x} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J/s}}{4(3.1416)(1 \times 10^{-12} \text{ kg m/s})}$$

$$\Delta x \geq 5.27 \times 10^{-23} \text{ m}$$

La incertidumbre en la posición para esta canica es, al menos, de  $5.27 \times 10^{-23}$  m, magnitud francamente ridícula comparada con las dimensiones del objeto.

Las desviaciones estándar dadas en este ejemplo son tan pequeñas que escapan a cualquier intento de medición experimental. Es decir, en el mundo macroscópico, la relación de Heisenberg no es importante ni decisiva como para preocuparnos de la dispersión de los resultados experimentales. Poco importa si la canica está en un determinado punto de su trayectoria o  $10^{-23}$  m más adelantada o retrasada.

**Ejemplo 6.18** Recalcule la incertidumbre en la posición del ejemplo anterior, pero ahora para un electrón, de masa  $9.11 \times 10^{-31}$  kg.

*Solución*  $\Delta p_x$  será, en esta ocasión, notablemente más pequeña que para la canica del ejemplo anterior:

$$\Delta p_x = m\Delta v_x = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}(1 \times 10^{-9} \text{ m/s}) = 9.11 \times 10^{-40} \text{ kg m/s}$$

con lo cual, la desviación estándar en la posición será

$$\Delta x \geq \frac{h}{4\pi\Delta p_x} = \frac{6.6252 \times 10^{-34} \text{ J/s}}{4(3.1416)(9.11 \times 10^{-40} \text{ kg m/s})} = 5.79 \times 10^4 \text{ m}$$

$$\Delta x \geq 57.9 \text{ km}$$

Vemos que la dispersión en la posición resulta enorme para un ente microscópico como el electrón.

**PROBLEMA 6.22**

a) Obtenga la desviación estándar de las siguientes mediciones de la velocidad de un electrón:

$$\begin{array}{ll} v_1 = 100.5 \text{ cm/s} & v_4 = 99.6 \text{ cm/s} \\ v_2 = 98.7 \text{ cm/s} & v_5 = 99.9 \text{ cm/s} \\ v_3 = 100.6 \text{ cm/s} & v_6 = 100.1 \text{ cm/s} \end{array}$$

b) Suponiendo que el resultado en a) corresponde al valor estadístico de la desviación estándar para el electrón, obténgase la incertidumbre,  $\Delta x$ , en la posición del mismo.

*Respuesta* a)  $\langle v \rangle = 99.9 \text{ cm/s}$ ,  $\Delta v = 0.635 \text{ cm/s}$     b)  $\Delta x = 0.912 \text{ cm}$

De los ejemplos, resulta claro que la relación de incertidumbre (6-67) presenta grandes repercusiones en el mundo microscópico. Algunos científicos han propuesto llamarla «relación de inexactitud o de desconocimiento». Nada más inapropiado. La relación de incertidumbre es absolutamente exacta desde el punto de vista estadístico, y podríamos enunciarla así:

**Las distribuciones de la cantidad de movimiento y la posición de una partícula son tales que su producto es del orden, o mayor, que la constante de Planck.**

**Existe una relación de Heisenberg para cada pareja de variables físicas conjugadas. Algunos ejemplos de ellas son:**

— **Momento angular ( $L_\alpha$ ) y ángulo ( $\alpha$ ):**

$$\Delta L_\alpha \Delta \alpha \geq \frac{\hbar}{2} \tag{6-68}$$

— **Energía y tiempo:**

$$\Delta E \Delta \tau \geq \frac{\hbar}{2} \tag{6-69}$$

En todo el desarrollo de este capítulo hemos supuesto que la función de onda es estacionaria. Entonces, la energía del sistema está perfectamente determinada y  $\Delta E = 0$ . En vista de la última relación de Heisenberg, existirá, en este caso, una infinita dispersión del tiempo en el que la partícula del sistema tiene la energía  $E$ .

**6.5.2 Interpretación de las relaciones de incertidumbre**

La existencia de las relaciones de incertidumbre para las dispersiones de las variables dinámicas de un sistema físico ha conducido a diversas interpretaciones filosóficas. A la pregunta:

*¿Debemos admitir que una partícula no tiene una posición (y cantidad de movimiento) definida cuando somos incapaces de determinar un valor constante para ella al realizar la misma medición sobre diversos sistemas idénticamente preparados?*

se han dado diversas respuestas, contradictorias entre sí. De cada respuesta se ha elaborado una cierta interpretación filosófica de la mecánica cuántica.

En esta sección no pretendemos, ni mucho menos, ser exhaustivos. Por ello hemos incluido en la bibliografía, al final del capítulo, una serie de referencias para que los interesados profundicen sobre el tema. Sólo intentamos dar a conocer al lector algunas de las interpretaciones más comunes para que se sepa de su existencia, se identifiquen los aspectos sujetos aún a discusión y puedan separarse de aquellos absolutamente aceptados.

En adelante, emplearemos el término «electrón» para referirnos a cualquier partícula cuántica.

### **a) La interpretación de Copenhague u ortodoxa**

Esta es, sin duda, la interpretación más frecuentemente encontrada en los libros sobre el tema. En sus inicios fue encabezada por Bohr, Born, Heisenberg, Pauli, Dirac y otros.

Para la «escuela de Copenhague», la relación de incertidumbre es una restricción asociada al proceso de medición que nunca desaparecerá con posteriores avances del conocimiento. Representa una limitación de carácter fundamental que se aplica permanentemente, y de aquí que sea elevada a la categoría de *principio de la naturaleza*.

La mecánica cuántica es, por tanto, una ciencia *completa*, cuyos resultados constituyen *todo* lo que podemos conocer de los sistemas. Afirman Bohr y Heisenberg:

*«Nosotros sostenemos que la mecánica cuántica es una teoría completa; sus hipótesis básicas físicas y matemáticas no son susceptibles de modificaciones posteriores.»*

La interpretación de Copenhague indica que la relación de incertidumbre no es aplicable aisladamente del proceso de medición u observación del sistema. Por tanto, nace de la observación, y no es una propiedad de los sistemas en sí. Según Heisenberg:

*«...la ciencia es el estudio de muestras observaciones del mundo, y no del mundo mismo.»*

Para esta escuela, el sistema observado y el observador son entes inseparables. Apunta Pauli que

*«El concepto de objeto material, de constitución y naturaleza independientes del observador, es ajeno a la física moderna, la que, forzada por los hechos, ha debido renunciar a esta abstracción.»*

Por su parte, Heisenberg dice:

*«Mientras que el dominio de la física clásica lo constituyen acontecimientos objetivos, cuya observación no tiene significado alguno para su existencia, la teoría cuántica estudia los procesos que se desencadenan en el momento en que son observados, de modo que carece de sentido toda proposición física acerca de ellos en el intervalo de tiempo comprendido entre las observaciones.»*

Vemos entonces que en esta interpretación domina el subjetivismo filosófico. Las afirmaciones de la teoría cuántica se entienden como aseveraciones sobre el grado de ignorancia o certidumbre que tenemos sobre el sistema y no como propiedades del sistema en sí, independientes del observador. Podemos reforzar lo anterior con otra frase, tomada también de Heisenberg:

*«Ellos [los oponentes a la interpretación de Copenhague] prefieren retornar a la idea de un mundo objetivo real, cuyas partes más pequeñas existen objetivamente, como las piedras y los árboles existen, independientemente de que los estemos observando o no. Esto, sin embargo, es imposible, o al menos no enteramente posible, a causa de la naturaleza de los fenómenos atómicos.»*

En un nuevo orden de cosas, otra posición filosófica adoptada por la escuela de Copenhague se refiere a la imposibilidad de conocer el mundo que nos rodea. Puesto que la mecánica cuántica es, según esta escuela, una ciencia completa, y que no proporciona más que datos estadísticos acerca de los posibles resultados de un experimento, no podemos (ni podremos) predecir qué medición obtendremos en un experimento dado. Por tanto, en la naturaleza misma existe un elemento de incognoscibilidad.

El mismo argumento de la completez de la mecánica cuántica lleva a postular que no encontraremos las causas por las que el electrón se comporta estadísticamente como lo hace. Según la interpretación ortodoxa, este fenómeno no es analizable. Por ello, indica, el comportamiento aleatorio del electrón es acausal, pues éste es azaroso por naturaleza, como si estuviera dotado de *libre albedrío*. El indeterminismo es la forma de ser del electrón, y no una mera limitación de nuestra ignorancia temporal que vaya a ser superada en el futuro. Según Bohr:

*«... la mecánica cuántica lleva implícita la necesidad de renunciar definitivamente al ideal clásico de la causalidad.»*

Otro rasgo distintivo de la escuela de Copenhague es el llamado *principio de complementariedad*, enunciado inicialmente por Bohr. Según éste, el comportamiento corpuscular y ondulatorio son aspectos complementarios de la naturaleza. Ambos son esenciales para poder describir completamente los fenómenos.

No se trata, como creía De Broglie, de que cada partícula está *guiada* por una onda piloto. El electrón es de tal naturaleza, que se muestra algunas veces como onda y otras como corpúsculo clásico; es un ente dual para el que necesitamos descripciones complementarias. Así, cuando la incertidumbre en la

posición de un electrón vale cero,  $\Delta x = 0$ , tendrá las propiedades de un corpúsculo clásico. Por el contrario, si es la dispersión en la cantidad de movimiento la que vale cero,  $\Delta p_x = 0$ , de la relación de De Broglie tenemos que  $\Delta \lambda = 0$ , por lo que el electrón se comportará como una onda con  $\lambda$  precisa y posición absolutamente indeterminada, pues  $\Delta x = \infty$ .

De acuerdo con la interpretación de Copenhague, la función de onda,  $\Psi$ , describe el comportamiento de un electrón. Si  $\Psi$  vale prácticamente cero en todo el espacio excepto en una pequeña región, el electrón que  $\Psi$  representa tiene similitud con un corpúsculo clásico. Si, por el contrario,  $\Psi$  toma valores apreciables en una amplia región o en todo el espacio, entonces el electrón es más parecido a una onda. Así, es la naturaleza misma del electrón la que determina que su posición y cantidad de movimiento no puedan determinarse con toda precisión simultáneamente. Simplemente, el electrón no posee posición y cantidad de movimiento determinadas. Desde este punto de vista, la mecánica cuántica se basa en nociones acerca del movimiento esencialmente diferentes de las ideas de la mecánica clásica. El concepto clásico de *trayectoria* pierde su significado según esta interpretación. No podemos hablar de la trayectoria del electrón, pues éste no posee cantidad de movimiento ni posición perfectamente determinados.

### b) Otras interpretaciones de la mecánica cuántica

La explicación de la mecánica cuántica dada por la escuela de Copenhague ha encontrado serias objeciones por parte de muchos físicos renombrados. Entre ellos podemos citar a Einstein, De Broglie, Planck, Schroedinger, Von Laue, Landé y muchos otros.

**Las diversas posturas adoptadas no conducen a diferentes predicciones de resultados experimentales, sino que son de carácter filosófico: diferentes puntos de vista sobre la naturaleza del mundo que nos rodea.**

Sin embargo, como se ha generalizado mucho más la concepción copenagueñana, multitud de textos la toman como propia, provocando un efecto multiplicador. Sin embargo, muchos de los científicos actuales emplean la interpretación ortodoxa sin conocer o analizar a fondo otras posibles interpretaciones alternas. Indica DeWitt:

*«Si se realizara un referéndum entre todos los físicos, la mayoría se adscribiría al campo convencionalista, de la misma manera que la gran mayoría de los hombres darían su apoyo total a la Carta de los Derechos Humanos, la hubieran leído o no.»*

El mismo Schroedinger, al recibir el premio Nobel por su contribución a la teoría cuántica, se manifestó en contra de la interpretación probabilística de la mecánica cuántica y de concebir a las relaciones de incertidumbre como un principio inviolable de la naturaleza:

*«No puedo imaginarme a un electrón brincando como una pulga.»*

Albert Einstein, hasta su muerte en 1955, mantuvo una polémica constante con Bohr respecto al significado de la teoría cuántica. Einstein sostenía que los procesos en el microcosmos debían de suceder objetivamente, independientemente de su observación. Al respecto, opinaba:

*«El esquema matemático de la teoría cuántica parece describir estadísticamente los fenómenos atómicos de una manera perfectamente adecuada. Pero si bien las aseveraciones acerca de la probabilidad de ocurrencia de los fenómenos atómicos son completamente correctas, esta interpretación no describe qué sucede realmente entre las observaciones o independientemente de ellas. Pero algo debe suceder, esto no lo podemos dudar; este «algo» no necesita estar descrito por electrones o cuantos u ondas, pero a menos que se le describa de alguna manera, el objetivo de la física no está completo. No puede admitirse que se refiera sólo al acto de la observación. El físico debe postular en su ciencia que está estudiando un mundo que él mismo no ha hecho y el cual estaría presente, esencialmente idéntico, si no estuviéramos aquí. Por tanto, la interpretación de Copenhague no ofrece un entendimiento real de los fenómenos atómicos.»*

En 1935, Einstein publicó un artículo junto con dos colegas jóvenes, Podolsky y Rosen, donde expuso explícitamente sus objeciones. Allí planteó una paradoja de la interpretación ortodoxa que se ha hecho famosa, al igual que la paradoja del gato de Schroedinger<sup>10</sup>.

Las interpretaciones no ortodoxas, o bien no se preocupan de las causas que producen el comportamiento estadístico de los electrones, o lo atribuyen a motivos aún desconocidos. Como ejemplo, presentamos la siguiente frase de Louis de Broglie:

*«Es posible que mirando hacia el futuro, en un nivel más profundo de realidad física, nosotros seamos capaces de interpretar las leyes de la probabilidad y la física cuántica como resultados estadísticos del desarrollo de valores completamente determinados de variables que en el momento están ocultas para nosotros.»*

David Bohm ha defendido esta misma posición:

*«Entre las nuevas clases de leyes que ahora se le permite a uno considerar si deja de suponer la validez absoluta y final del principio de indeterminación, una posibilidad muy sugestiva e interesante es, entonces, la de un nivel mecánico subcuántico que contiene variables ocultas.»*

<sup>10</sup> Para el lector interesado, hemos incluido una serie de citas sobre este punto en la bibliografía del final de este capítulo. Para el efecto, véase: Ballentine, L. E.; *idem*, Bohr, N.; De la Peña, L., y Cetto, A. M.; *idem*, D'Espagnat, B.; DeWitt, B. S.; Einstein, A.; Podolsky, B., y Rosen, N.; Freundlich, Y.; Hall, R. B.; Omelianovski, M. E., y Weisskopf, V. F.

Pero, ¿qué debemos entender por variables ocultas? Expliquemos esto con una analogía. Suponga que contamos con un haz de electrones que atraviesa un campo magnético altamente inhomogéneo. Para nuestra sorpresa, la mitad de los electrones son desviados hacia arriba de su trayectoria y la otra mitad hacia abajo. Nosotros partíamos de la idea de que todos los electrones del haz eran idénticos y, sin embargo, se comportan según un patrón estadístico regular. Para un electrón dado que entra al campo, no tenemos ninguna certeza de qué comportamiento va a escoger. Este mismo experimento fue realizado en 1921, y no pudo ser explicado. Para esa fecha el espín de los electrones era una «variable oculta» que en realidad existía y determinaba uno u otro comportamiento de los electrones del haz.

Según esto, las razones del extraño proceder estadístico de los electrones habrán de encontrarse en el futuro, cuando se investiguen niveles más profundos que el de la física atómica o nuclear.

En el proceso de decaimiento de los núcleos radiactivos se conoce también una ley estadística: la rapidez de decaimiento en una muestra es proporcional al número de núcleos radiactivos presentes. Esta ley se cumple rigurosamente, pero la razón por la que un cierto núcleo decae en un momento dado y no otro, se desconoce. Según la corriente de las variables ocultas, debe existir una explicación subnuclear que conduzca al decaimiento de cada núcleo y explique la regularidad estadística existente.

Otra crítica frecuente a la interpretación de Copenhague se basa en que la mecánica cuántica y su aparato matemático no incluyen ninguna mención al aparato de medida y, por tanto, nada debe concluirse sobre el proceso de medición en sí. Por ejemplo, Mario Bunge indica que quien desee predecir una propiedad para el átomo de helio empleando la mecánica cuántica, sólo debe proponer un operador hamiltoniano adecuado y resolver la ecuación de Schroedinger. Como en el hamiltoniano sólo se encuentra presente información concerniente al átomo, únicamente es factible concluir cosas sobre el comportamiento del átomo aislado y no sobre el proceso de medición de la propiedad, pues el hamiltoniano no contiene información alguna sobre el aparato de medida.

Aunque existe una multitud de interpretaciones opuestas a la de Copenhague, hemos decidido presentar una de ellas a manera de ejemplo: la *interpretación estocástica*. Con la información que a continuación daremos de ella podremos analizar, en la siguiente sección, cómo se opondrían entre sí dos concepciones sobre un experimento dado.

De acuerdo con la interpretación estocástica, el electrón es un corpúsculo. Tiene una posición y cantidad de movimiento definidos en cada momento, por lo que sigue una trayectoria también definida. Sin embargo, no es un corpúsculo clásico, ya que su trayectoria, aunque es precisa, resulta impredecible. No obstante, el comportamiento estadístico de un gran número de electrones es totalmente regular y controlable.

La función de onda es útil para obtener, a través de ella, resultados sobre el proceder estadístico de un gran número de sistemas. Esto es, la función  $\Psi$

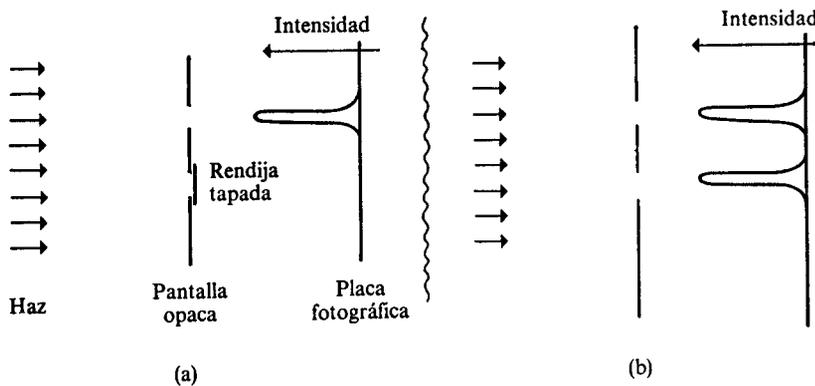
contiene información no sobre una partícula, sino sobre una colección<sup>11</sup> de ellas. Si, por ejemplo,  $|\Psi|^2$  es tal que la probabilidad de encontrar al electrón en un volumen dado resulta 1/3, se interpreta que para un gran conjunto de sistemas idénticos, en uno de cada tres sistemas el electrón se hallará en el volumen especificado.

Un electrón no tiene propiedades ondulatorias. Sin embargo, el comportamiento de un buen número de electrones refleja generalmente un patrón ondulatorio, caracterizado por la longitud de onda de De Broglie y la solución,  $\Psi$ , a la ecuación de Schroedinger.

Finalmente, según la interpretación estadística, las relaciones de incertidumbre deben interpretarse como características de las dispersiones estadísticas debidas al comportamiento impredecible de cada electrón.

### 6.5.3 Experimento de la rendija doble

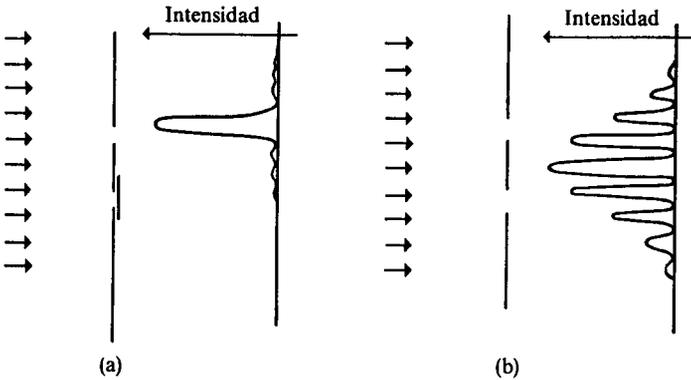
Para analizar cómo es que un resultado experimental dado puede ser interpretado de varias formas presentamos en esta sección el famoso experimento de la doble rendija. Este fue, durante muchos años, un *experimento mental*<sup>12</sup> o experimento pensado. Actualmente ha sido posible realizarse, por lo que no tenemos ninguna duda de sus resultados. Aun así, la disputa sobre su interpretación permanece abierta.



**Figura 6.14** Cuando una de las rendijas estuviera tapada, (a), todas las partículas clásicas atravesarían en línea recta por la segunda rendija, salvo algunas pocas que fueran desviadas por el borde de la incisión. Al abrir, en (b), ambas rendijas, el resultado esperado correspondería a una sobreposición del de la figura (a) para cada rendija, pues el hecho de que una partícula atravesase por un agujero no tendría ningún efecto sobre la segunda incisión. El paso por una u otra rendija son eventos independientes entre sí.

<sup>11</sup> En general, se prefiere la palabra francesa *ensemble*, en lugar de colección o conjunto, para denotar un gran número de sistemas que son réplicas idénticas del sistema que se estudia.

<sup>12</sup> Reciben este nombre los experimentos imaginados que son consistentes con las leyes conocidas de la física, aunque no sean factibles de realizar debido a dificultades técnicas.



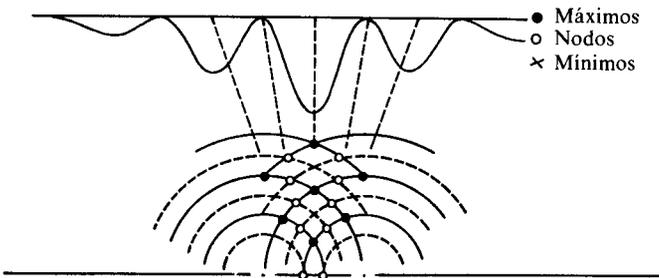
**Figura 6.15** Si una sola de las rendijas está abierta, (a), y es suficientemente pequeña, se presenta un gran máximo central y otros máximos secundarios de mucha menor magnitud. Cuando ambas rendijas están abiertas, (b), el patrón no corresponde a la sobreposición de dos como los de (a), sino un conjunto de varios máximos y mínimos de alta intensidad, como en un patrón de difracción de luz.

El experimento consiste en lanzar un haz de electrones sobre una pantalla opaca a la que se han hecho un par de incisiones y detectar en una placa fotográfica cuál ha sido el efecto sobre el haz.

Si los electrones se comportaran como partículas clásicas, el resultado sería el de la figura 6.14. Cada partícula atravesaría la pantalla por alguna de las dos rendijas y alcanzaría la placa fotográfica.

Es bien sabido que éste no es el resultado real del experimento. Al pasar los electrones por el sistema de rendijas se obtiene en la placa fotográfica un patrón de difracción, muy similar al que produciría la luz y de apariencia muy semejante a los de las figuras 6.4 y 6.5. En la figura 6.15 se muestra el resultado experimental real.

Este comportamiento es típico de las ondas, como se muestra en la figura 6.16.



**Figura 6.16** Al arribar una onda a la placa opaca, cada rendija funciona como un generador de una onda esférica (circular en el caso bidimensional de un estanque). Las ondas esféricas, con máximos (líneas continuas) y mínimos (líneas discontinuas), interfieren entre sí, formando el patrón de difracción.

Es claro que este experimento de la doble rendija no puede explicarse considerando que los electrones son corpúsculos clásicos, y pone en evidencia las propiedades ondulatorias de los electrones.

Veamos cómo Heisenberg interpreta estos resultados<sup>13</sup>:

*«Si uno describe este experimento en términos de ondas, diría que la onda incidente penetró a través de las dos rendijas; habrá ondas esféricas secundarias que partan de las incisiones e interferirán una con otra, y la interferencia producirá un patrón de intensidad variable sobre la placa fotográfica.*

*El oscurecimiento de la placa es un proceso cuántico, una reacción química producida por un solo cuanto de luz. Entonces, debiera ser posible describir el experimento en términos de cuantos de luz. Si estuviera permitido decir qué pasa a este cuanto de luz desde su emisión hasta su absorción en la placa fotográfica, uno podría razonar como sigue: el solitario cuanto de luz puede haber pasado por el primer agujero o por el segundo. Si va a través del primer agujero y es dispersado allí, la probabilidad de ser absorbido en cierto punto de la placa fotográfica no puede depender de si el segundo agujero está cerrado o abierto. [...] En otras palabras, no debería haber patrón de interferencia. Por tanto, la aseveración de que cualquier cuanto de luz debe haber pasado, ya sea a través del primer agujero o del segundo, es problemática y conduce a contradicciones. Este ejemplo muestra, claramente, que el concepto de función de probabilidad no permite describir qué sucede entre dos observaciones. Cualquier intento de encontrar tal descripción lleva a contradicciones; lo que debe indicar que el término “sucede” está restringido a las observaciones.*

*Ahora bien, éste es un resultado singular, dado que parece indicar que la observación juega un papel decisivo en el evento y que la realidad varía, dependiendo de si es observada o no.»*

En estas frases de Heisenberg está plasmada la interpretación de Copenhague. Para efecto de pasar por las rendijas, cada electrón del haz se comporta como una onda. No tiene sentido preguntarse por qué rendija pasó, pues incidió sobre ambas. Sin embargo, al momento de ser detectado en la placa, se hace presente el aspecto complementario del electrón, su naturaleza corpuscular, provocando un destello en un lugar bien determinado. Si, no contentos con este comportamiento extravagante, insistimos en localizar por cuál de las incisiones pasó el electrón, para lo que necesitaremos de un microscopio de rayos gamma, podremos lograr nuestro propósito, pero destruyendo por completo el patrón de difracción. Es decir, al intentar cualquier observación, el efecto de ésta será incontrolable y conducirá el experimento por otros derroteros, de naturaleza diferente al que se desea investigar. No tiene sentido preguntarse por lo que sucede entre dos observaciones.

Por otra parte, la interpretación estadística de la mecánica cuántica entiende de otra manera, muy diferente, el mismo experimento. Resulta que cuando

<sup>13</sup> Heisenberg analiza el experimento realizado con luz, no con electrones. Cuando habla de cuantos de luz, introduce el carácter corpuscular de la luz.

se reduce la intensidad del haz incidente no se observa un debilitamiento gradual del patrón de difracción, sino que adquiere una estructura granular. A este respecto, indica De la Peña:

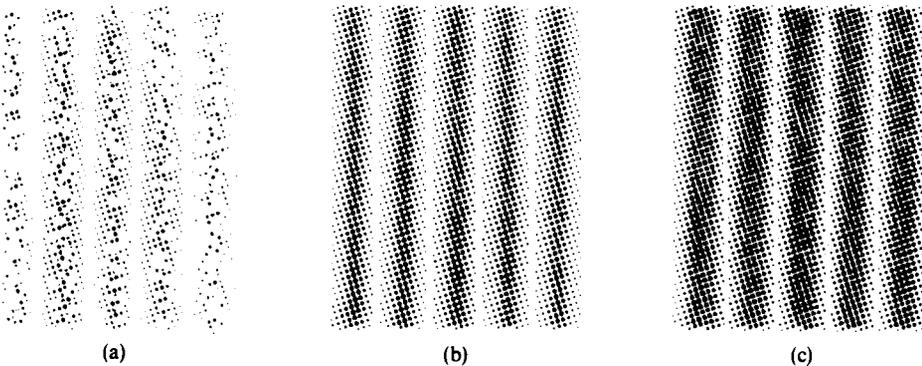
*«Cuando las intensidades son tan bajas que enviamos los electrones uno a uno, los vemos caer erráticamente en la pantalla, aunque lo hacen con mayor frecuencia en las zonas donde el patrón integrado es más brillante.»*

En la figura 6.17 presentamos la manera como va formándose el patrón de difracción final conforme transcurre el tiempo.

En vista de este resultado, los defensores de la interpretación estadística indican que cada electrón sigue una trayectoria bien determinada. Pasa ya sea por una o por otra rendija. Sin embargo, es imposible predecir en qué punto particular de la pantalla va a caer. Su trayectoria específica es impredecible. No obstante, el comportamiento del conjunto de todos los electrones del haz puede predecirse, pues siempre forma el patrón total de difracción. Esto quiere decir que no todo es caos en el movimiento de los electrones, pues su comportamiento de grupo está perfectamente predeterminado. Es el patrón estadístico de los electrones el que muestra un carácter ondulatorio, por lo que la función de onda debe interpretarse como una propiedad de todo el conjunto de electrones y no de cada uno de ellos.

En su libro *La física, aventura del pensamiento*, Einstein escribe:

*«No sabemos por qué un electrón dado escoge un orificio y no el otro, pero el efecto resultante de muchos casos repetidos debe ser tal, que ambos orificios participan en la transmisión de los electrones de la fuente a la pantalla»*



**Figura 6.17** Los electrones que atraviesan el sistema de rendijas pueden acelerarse uno a uno, prolongando el experimento. En (a), los electrones alcanzan la pantalla erráticamente, pero conforme arriban más, empieza a ser claro que no llegan tan azarosamente, (b). Después de un buen tiempo, el patrón de difracción es totalmente perceptible, (c). El patrón de difracción muestra claramente zonas donde llega un mayor número de electrones y otras donde es muy poco frecuente su arribo.

*receptora. Si nos ocupamos sólo de lo que sucede a la multitud de electrones al repetirse la experiencia, sin preocuparnos de su comportamiento individual, se hace inteligible la diferencia entre las zonas oscuras y claras de la placa. De la discusión de una larga serie de procesos iguales, repetidos, nació una nueva idea: la de una multitud compuesta de individuos que se comportan de un modo imposible de pronosticar.»*

Terminamos aquí con esta breve exposición de las interpretaciones de la mecánica cuántica. Todas las corrientes coinciden en que las predicciones matemáticas de esta ciencia son indiscutibles y contrastan adecuadamente con los resultados experimentales. Son sus interpretaciones filosóficas las que están sujetas a la opinión y juicio personales. Invitamos al lector a profundizar sobre este tema para que adopte la que crea más conveniente.

## 6.6 RESOLUCION DE LA ECUACION DE SCHROEDINGER EN SISTEMAS SIMPLES

En esta última sección del capítulo sobre mecánica cuántica nos dedicaremos a ejemplificar cómo se resuelve la ecuación de Schroedinger para algunos sistemas sencillos, con una sola partícula. Con ello, el lector se familiarizará, en el contexto de casos particulares, con el lenguaje abstracto de la mecánica cuántica. Términos tales como función de onda, densidad de probabilidad, operadores, estados cuánticos, valores propios, números cuánticos, etc., sólo pueden entenderse adecuadamente mediante los ejemplos.

Nuestro interés es familiarizar al estudiante de química con la mecánica cuántica. El primer ejemplo de interés verdadero para el químico es el del átomo de hidrógeno. Desgraciadamente, la solución de la ecuación de onda para el hidrógeno no es simple, pues sólo es factible empleando una alta dosis de matemática. Debido a ello, es estrictamente necesario que se resuelvan un mínimo de ejemplos sencillos, que permitan más adelante la comprensión de los resultados para átomos.

### 6.6.1 Partícula libre unidimensional

Consideremos una partícula, de masa  $m$ , que se mueve libremente a lo largo del eje  $x$ . Dado que no deseamos que se ejerza sobre la partícula ningún tipo de interacción, consideraremos que la energía potencial en cualquier punto del eje vale cero:

$$V(x) = 0 \quad (6-70)$$

Con lo anterior queda claro el objeto modelo que vamos a analizar. El hamiltoniano,  $\hat{H}$ , puede construirse a partir del operador de energía cinética (6-31) más

el de energía potencial, que, según (6-70), corresponde al multiplicar por cero, por lo que puede omitirse. Por tanto,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \quad (6-71)$$

El hamiltoniano de (6-71) caracteriza a nuestro objeto modelo: una partícula con cierta energía cinética, que se mueve en una sola coordenada, en ausencia de toda interacción.

La ecuación de Schroedinger (6-35) toma la forma:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \right\} \Psi = E\Psi \quad (6-72)$$

Rearreglando (6-72), obtenemos

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)\Psi \quad (6-73)$$

En el ejemplo 6.6 encontramos la solución a una ecuación similar a (6-73), salvo que ahora aparece el factor constante  $(2mE/\hbar^2)$ . En este ejemplo nos interesa mostrar que la función que resuelve (6-73) puede ser una función compleja. En efecto, la función

$$\Psi_1 = Ae^{i\sqrt{2mE}x/\hbar} \quad (6-74)$$

donde  $A$  es una constante, es una solución a (6-73), lo que puede verificarse fácilmente.

**PROBLEMA 6.23** Derivando dos veces respecto a  $x$  la función  $\Psi_1$ , demuestre que es una solución de la ecuación (6-73). Indique por qué  $\Psi_1$  no representa una solución aceptable si la energía  $E$  es negativa.

De igual forma, la función

$$\Psi_2 = Ae^{-i\sqrt{2mE}x/\hbar} \quad (6-75)$$

también es solución a la ecuación de Schroedinger.

Debemos hacer énfasis en que tanto  $\Psi_1$  como  $\Psi_2$  representan a toda una familia de funciones, dependiendo del valor de  $E$  que se escoja como argumento. Así, la solución de la ecuación de Schroedinger aporta, en este caso particular, dos familias de funciones cuyas propiedades analizaremos en seguida.

Para empezar, evaluaremos  $|\Psi|^2$ , la densidad de probabilidad para la posición de la partícula. Para la primera o segunda familias de soluciones, tenemos que

$$\begin{aligned} |\Psi_1|^2 &= \Psi_1 \Psi_1^* = [Ae^{+i\sqrt{2mE}x/\hbar}][Ae^{+i\sqrt{2mE}x/\hbar}]^* \\ &= [Ae^{+i\sqrt{2mE}x/\hbar}][A^*e^{-i\sqrt{2mE}x/\hbar}] \\ &= AA^* \\ |\Psi_1|^2 &= |A|^2 \end{aligned} \quad (6-76)$$

Pero ya que  $A$  es una constante,  $|A|^2$  lo es. Ello quiere decir que la densidad de probabilidad para la posición de la partícula es la misma en cualquier punto del eje  $x$ . La partícula puede encontrarse en cualquier posición con la misma densidad de probabilidad, y no tiene preferencia por ningún punto del eje en particular. Si pretendiéramos medir la posición exacta de la partícula un gran número de veces, los resultados de la medición serían absolutamente dispersos. La posición de la partícula está absolutamente indeterminada.

Ahora, encontraremos la primera aplicación de la relación de Heisenberg. Si la posición está totalmente indeterminada, es factible que la cantidad de movimiento  $p_x$  no lo esté. Del ejemplo 6.7, ecuación (6-32), el operador correspondiente a la cantidad de movimiento resulta ser

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{d}{dx}$$

Analicemos si la primera familia de funciones, además de ser propia del operador hamiltoniano, lo es de  $\hat{p}_x$ :

$$\begin{aligned} \hat{p}_x \Psi_1 &= -i\hbar \frac{d}{dx} (Ae^{+i\sqrt{2mE}x/\hbar}) = -i\hbar(i\sqrt{2mE}/\hbar)Ae^{i\sqrt{2mE}x/\hbar} \\ \hat{p}_x \Psi_1 &= \sqrt{2mE} \Psi_1 \end{aligned} \quad (6-77)$$

Comparando (6-77) con la ecuación de valor propio para  $\hat{p}_x$ ,

$$\hat{p}_x \Psi_1 = p_x \Psi_1$$

vemos que  $\Psi_1$  sí resulta ser una función propia de  $p_x$ , con valor propio

$$p_x = \sqrt{2mE} \quad (6-78)$$

Resulta, entonces, que la partícula tiene una cantidad de movimiento perfectamente determinada, que coincide con la expresión clásica.

Aplicando ahora  $\hat{p}_x$  a la segunda familia de soluciones, obtenemos que

$$\hat{p}_x \Psi_2 = -\sqrt{2mE} \Psi_2 \quad (6-79)$$

de donde resulta claro que la ecuación (6-74) describe el movimiento de la partícula hacia el lado positivo del eje  $x$ , mientras que (6-75) corresponde a la partícula que se mueve hacia el lado izquierdo del eje, con

$$p_x = -\sqrt{2mE} \quad (6-80)$$

Despejando la energía de la partícula, ya sea de (6-78) o de (6-80), tenemos la fórmula clásica para la energía cinética:

$$E = p_x^2/2m \quad (6-81)$$

Sustituyendo, ya sea (6-78) en (6-74) o (6-80) en (6-75), la función de onda de la partícula libre unidimensional puede escribirse como

$$\Psi = Ae^{i\frac{p_x}{\hbar}x} \quad (6-82)$$

donde  $p_x$  puede tomar valores positivos o negativos, representando con ello a cualquiera de las dos familias de soluciones.

La ecuación (6-82) indica los posibles estados cuánticos o funciones de onda para la partícula libre. Cualquiera es accesible, pero en un momento dado estará descrita por uno sólo de ellos, con un valor preciso de  $p_x$  y, por tanto, de energía  $E$ , según (6-81). Como vemos, cualquier valor de energía es potencialmente adquirible por la partícula. No existe restricción alguna al respecto. *La cuantización de la energía no ha hecho su aparición.* Para ello habremos de tratar el siguiente ejemplo.

### 6.6.2 Partícula en una caja de potencial unidimensional

En esta sección restringiremos el movimiento libre de la partícula del punto anterior. Las consecuencias de esta restricción serán sorprendentes, como se verá.

El sistema consiste ahora en un electrón, o cualquier partícula, de masa  $m$ , que se encuentra en el eje  $x$ , pero restringida a moverse en el intervalo  $(0, a)$ . Allí la energía potencial vale cero (no interacción), mientras que fuera de este intervalo se supone que existe un potencial totalmente repulsivo ( $V = \infty$ ), de tal manera que se asegura que la partícula se encuentra restringida en  $(0, a)$ . Resumiendo,  $V(x)$  toma la forma:

$$\begin{aligned} V(x) &= 0 & \text{si } 0 \leq x \leq a \\ V(x) &= \infty & \text{si } x < 0 \text{ ó } x > a \end{aligned} \quad (6-83)$$

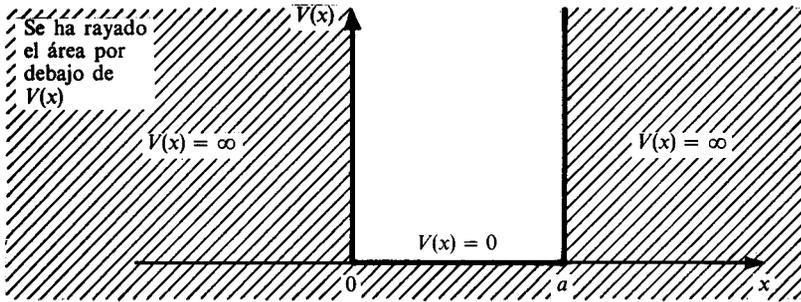
Vemos que la energía potencial tiene una discontinuidad inconmensurable para  $x = 0$  y  $x = a$ . Este salto de  $V(x)$  hacia el infinito se representa, como vemos en la figura 6.18, como una «pared» que no permite la salida de la partícula del segmento  $(0, a)$ .

Para obtener la función de onda debemos resolver la ecuación de Schrodinger,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + V(x)\Psi = E\Psi \quad (6-84)$$

siendo  $V(x)$  la función en (6-83).

Aparentemente, la solución de (6-84) no es sencilla, debido a la naturaleza discontinua de  $V(x)$  y a que toma un valor infinito fuera de  $(0, a)$ . Sin embargo, allí está la clave. Como el operador hamiltoniano debe dejar a  $\Psi$  inalterada, salvo su multiplicación por la constante  $E$ , es claro que  $\Psi(x)$  debe valer cero



**Figura 6.18** Gráfica de la energía potencial para el objeto modelo. En el intervalo  $(0, a)$  se tiene como una «caja» de potencial cero, donde la partícula puede encontrarse.

fuera de la caja. De otra forma, la multiplicación de  $\Psi$  por infinito nunca daría una constante por  $\Psi$ . Además, eso es lo que deseábamos desde un principio, pues si  $\Psi = 0$  fuera de la caja, no existe probabilidad de encontrar a la partícula allí:

$$\Psi(x) = 0 \quad \text{si } x < 0 \quad \text{ó } x > a \tag{6-85}$$

Como ya discutimos en la sección 6.4.1, la función de onda debe ser continua, univaluada y cuadrado integrable. Como fuera de la caja vale cero, en los extremos  $x = 0$  y  $x = a$  debe también valer cero, para que sea continua, es decir,

$\begin{aligned} \Psi(0) &= 0 \\ \Psi(a) &= 0 \end{aligned}$	(6-86)
--	--------

Estas ecuaciones, llamadas *condiciones a la frontera*, deberán tomarse en cuenta al resolver la ecuación de Schroedinger dentro de la caja, que es lo que nos resta. Como allí  $V(x) = 0$ , (6-84) toma la forma siguiente:

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} = E\Psi \tag{6-87}$$

donde hemos sustituido  $\hbar = h/2\pi$ .

Nuestro problema no se reduce simplemente a buscar soluciones posibles para la ecuación diferencial (6-87), sino, además, seleccionar entre ellas a las que satisfagan las condiciones a la frontera (6-86). Por ello, aunque (6-87) es idéntica a la ecuación (6-72) para la partícula libre, su solución es más elaborada por existir la pareja de condiciones (6-86).

Podemos observar que ni  $\Psi_1$  ni  $\Psi_2$  de la partícula libre son ahora soluciones adecuadas, por no satisfacer la primera condición a la frontera, pues  $e^0 = 1$ .

Volviendo la atención al resultado del ejemplo 6.6, donde la solución de la ecuación

$$-\frac{d^2\Psi}{dx^2} = \Psi$$

resultó ser una combinación de funciones trigonométricas  $\sin x$  y  $\cos x$ , podemos percatarnos que la solución a (6-87) es la suma de las funciones

$$\Psi(x) = A \operatorname{sen} \left[ \frac{8\pi^2 mE}{h^2} \right]^{1/2} x \tag{6-88}$$

$$\Psi(x) = B \operatorname{cos} \left[ \frac{8\pi^2 mE}{h^2} \right]^{1/2} x \tag{6-89}$$

**Ejemplo 6.19** Demuestre que la senoide (6-88) satisface la ecuación (6-87).

*Solución* Derivando dos veces la función de onda (6-88) con respecto a  $x$ , obtenemos sucesivamente:

$$\begin{aligned} \frac{d\Psi}{dx} &= \frac{2\pi}{h} \sqrt{2mE_T} \left( A \operatorname{cos} \left\{ \frac{2\pi}{h} \sqrt{2mE_T} x \right\} \right) \\ \frac{d^2\Psi}{dx^2} &= -\left( \frac{2\pi}{h} \right)^2 (2mE_T) \left( A \operatorname{sen} \left\{ \frac{2\pi}{h} \sqrt{2mE_T} x \right\} \right) \end{aligned}$$

de donde

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\frac{8\pi^2 mE_T}{h^2} \Psi(x)$$

que es precisamente la ecuación de Schroedinger para la partícula en la caja.

Dada la primera condición a la frontera, podemos descartar de antemano a la función (6-89), pues para  $x = 0$ , el coseno vale la unidad. Pero (6-88) no es la solución final a nuestro problema, pues aún no hemos visto si se cumple la segunda condición a la frontera,  $\Psi(a) = 0$ .

Toda senoide vale cero en el origen, pero ahora es necesario que vuelva a tomar el valor de cero en  $x = a$ . Evaluando (6-88) en este punto, vemos que debe cumplirse la condición

$$A \operatorname{sen} \frac{2\pi}{h} \sqrt{2mE} a = 0$$

Desde luego, una posibilidad es que  $A = 0$ , pero de ser ése el caso, toda la solución (6-88) valdría cero y no existiría la partícula ni fuera ni dentro de la caja, lo cual no es congruente con el modelo. La segunda posibilidad es que el argumento de la senoide valga  $180^\circ = \pi$ , ó  $360^\circ = 2\pi$ , o, en general, un número entero de veces  $\pi$ , es decir,

$$\frac{2\pi}{h} \sqrt{2mE} a = n\pi, \quad \text{con } n = 1, 2, \dots \tag{6-90}$$

pues para todos estos valores el seno tiene un nodo. En esta última ecuación,  $h$  y  $\pi$  son constantes universales,  $m$  y  $a$  son datos del problema, pues definen a la partícula y al tamaño de la caja. Hemos encontrado algo sorprendente: el *único* parámetro que puede y *debe* ajustarse para que el argumento de la senoide sea un número entero de veces  $\pi$ , es la energía total  $E$ . Concluimos de ello que sólo cumplen con ambas condiciones a la frontera aquellas funciones de onda como (6-88), donde  $E$  sea, despejándola de (6-90), igual a

$$E = \frac{n^2 h^2}{8ma^2}, \quad \text{con } n = 1, 2, 3, \dots \tag{6-91}$$

Es decir, la partícula confinada dentro de la caja no puede tener cualquier energía total, sino sólo aquellas especificadas por la ecuación (6-91). Lo anterior recibe el nombre de *cuantización de la energía*, hecho introducido por Max Planck desde 1900. La mecánica ondulatoria de Schroedinger contiene, entonces, como uno de sus elementos intrínsecos, a la cuantización. Cabe hacer notar, sin embargo, que sólo cuando restringimos el movimiento de la partícula, ésta adquirió una energía cuantizada, pues en la sección anterior la energía de la partícula libre podía tomar cualquier valor. Son entonces las condiciones a la frontera las que introducen la cuantización.

Debemos hacer notar el hecho de que ésta es la tercera vez que en este libro obtenemos la ecuación (6-91). Al aplicar las reglas de cuantización de Sommerfeld y Wilson, ya la habíamos alcanzado (Ejemplo 3.6). Además, en este capítulo, al introducir la longitud de onda de De Broglie, volvió a aparecer [Ec. (6-5)]. La diferencia estriba en que en esta ocasión tenemos, además, la función de onda del sistema, la que nos permite calcular los valores esperados para otras variables dinámicas de la partícula.

De (6-91) es claro que sólo están permitidas energías positivas, las primeras de las cuales hemos diagramado en la figura 6.19.

Dado que únicamente las energías de la expresión (6-91) son accesibles, el valor de  $E$  en la función de onda (6-88) debe sustituirse con (6-91). El resultado es

$$\Psi(x) = A \operatorname{sen} \frac{n\pi}{a} x \quad \begin{matrix} n = 1, 2, 3, \dots \\ a \geq x \geq 0 \end{matrix} \tag{6-92}$$

Sólo resta encontrar el valor de la constante  $A$  para que la función de onda esté completa. Para ello, debemos recordar que el cuadrado de  $\Psi$  debe integrar a la unidad en todo el espacio, según la condición de normalización (6-57). Entonces, tomando en cuenta (6-86), que indica que  $\Psi$  es cero fuera de la caja,

$$\int_0^\infty \Psi^2(x) dx = \int_0^a \left( A \operatorname{sen} \frac{n\pi}{a} x \right)^2 dx = 1$$

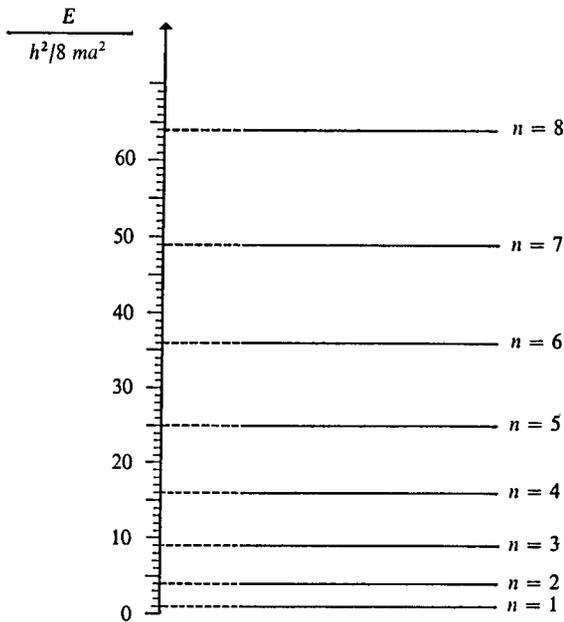


Figura 6.19 Energías permitidas para la partícula en la caja de potencial, dadas en unidades de  $h^2/ma^2$ . El espaciamiento entre estados va en aumento conforme  $n$  crece.

de donde

$$A^2 = \frac{1}{\int_0^a \text{sen}^2 \frac{n\pi}{a} x \, dx}$$

Aprovechando la relación trigonométrica  $\text{sen}^2 b = (1 - \cos 2b)/2$ , la integral resulta inmediata, obteniéndose el resultado

$$A = \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2}$$

El resultado final para la función de onda de la partícula en la caja de potencial es entonces

$$\Psi_n(x) = \begin{cases} 0 & \text{para } x > a, x < 0 \\ \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \text{sen} \frac{n\pi}{a} x & \text{para } 0 \leq x \leq a \\ \text{con } n = 1, 2, 3, \dots \end{cases} \quad (6-93)$$

Esta es la solución a la ecuación (6-84), que es continua y cuyo cuadrado integra a la unidad. No hay otras soluciones para nuestro modelo aparte de las arriba presentadas.

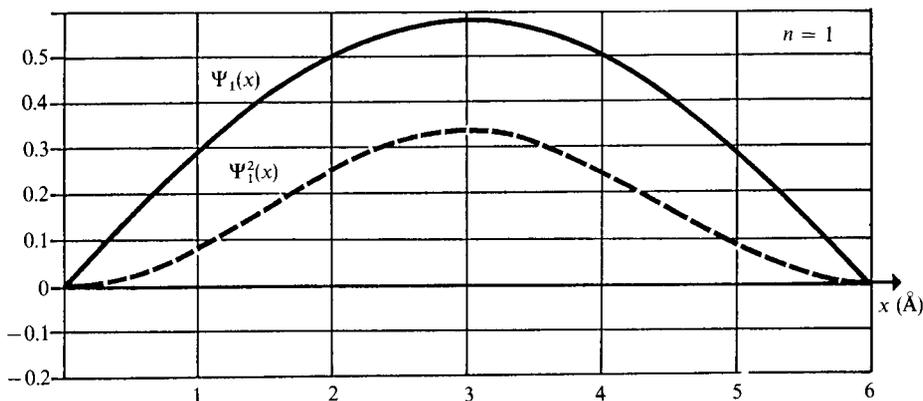
**Ejemplo 6.20** Grafique las funciones de onda correspondientes a los dos primeros valores de  $n$ , así como sus cuadrados. Tome como longitud de la caja  $6 \text{ \AA} = 6 \times 10^{-10} \text{ m}$ .

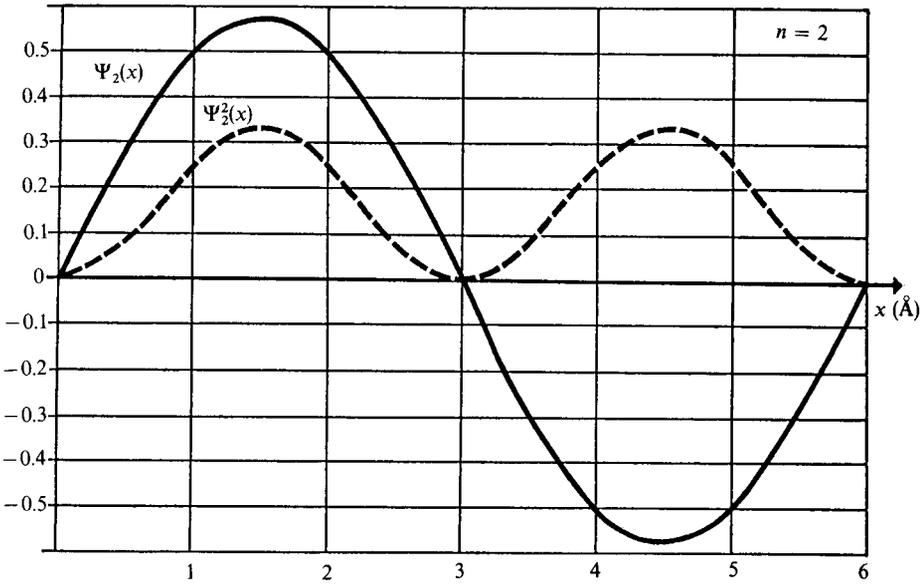
*Solución* Para  $x < 0$  y  $x > 6$ ,  $\Psi_n(x) = 0$ . Dando valores a  $x$  entre 0 y  $6 \text{ \AA}$ , obtenemos las tabulaciones siguientes:

$n = 1$			$n = 2$		
$x$	$\Psi_1(x)$	$\Psi_1^2(x)$	$x$	$\Psi_2(x)$	$\Psi_2^2(x)$
0.0	0.0000	0.0000	0.0	0.0000	0.0000
0.5	0.1494	0.0223	0.5	0.2886	0.0833
1.0	0.2886	0.0833	1.0	0.5000	0.2500
1.5	0.4082	0.1666	1.5	0.5773	0.3333
2.0	0.5000	0.2500	2.0	0.5000	0.2500
2.5	0.5576	0.3110	2.5	0.2886	0.0833
3.0	0.5773	0.3333	3.0	0.0000	0.0000
3.5	0.5576	0.3110	3.5	-0.2886	0.0833
4.0	0.5000	0.2500	4.0	-0.5000	0.2500
4.5	0.4082	0.1666	4.5	-0.5773	0.3333
5.0	0.2886	0.0833	5.0	-0.5000	0.2500
5.5	0.1494	0.0223	5.5	-0.2886	0.0833
6.0	0.0000	0.0000	6.0	0.0000	0.0000

Veamos las unidades. El argumento de la senoide es adimensional, pues  $x$  y  $a$  están dados en  $\text{Å}$ . Sin embargo, el factor  $(2/a)^{1/2}$  tiene unidades de  $\text{Å}^{-1/2}$ , y éstas son entonces las unidades de  $\Psi_n(x)$ . Su cuadrado, por tanto, tiene unidades de  $\text{Å}^{-1}$ . La densidad de probabilidad en este caso de una dimensión mide la probabilidad por angström para la posición de la partícula.

Las gráficas de  $\Psi_n(x)$  y  $\Psi_n^2(x)$  para  $n = 1$  y  $n = 2$  se presentan inmediatamente.





**PROBLEMA 6.23** Grafique la función  $\Psi_3(x)$  y su cuadrado para una caja con longitud de 6 Å.

**Ejemplo 6.21** Calcule la probabilidad de que la partícula esté en el intervalo  $(0, a/4)$  cuando se encuentre en el primer estado cuántico.

*Solución* Siguiendo lo descrito en la sección 6.4.1, dicha probabilidad se obtiene a partir de  $|\Psi|^2$  mediante la integral:

$$P(0, a/4) = \int_0^{a/4} \Psi^2(x) dx$$

Sustituyendo la función de onda (6-93) para  $n = 1$ ,

$$P(0, a/4) = \left(\frac{2}{a}\right) \int_0^{a/4} \text{sen}^2 \frac{\pi}{a} x dx = \frac{2}{a} \left[ \frac{x}{2} - \frac{\text{sen} \frac{2\pi x}{a}}{4\pi/a} \right]_0^{a/4} = 2 \left[ \frac{1}{8} - \frac{\text{sen} \pi/2}{4\pi} \right]$$

y ya que  $\text{sen} \pi/2$  es la unidad, obtenemos

$$P(0, a/4) = \frac{1}{4} - \frac{1}{2\pi} = 0.091$$

**PROBLEMA 6.24**

- a) Calcule la probabilidad de encontrar la partícula en el punto  $x = a/2$  para  $n = 1$ .
- b) Calcule la probabilidad de que la partícula esté en el intervalo  $a/4 < x < 3a/4$ , también cuando  $n = 1$ .

PROBLEMA 6.25 Generalice el resultado del ejemplo 6.21 para cualquier valor de  $n$ .

$$\text{Respuesta } P_n(0, a/4) = \begin{cases} 1/4 & \text{si } n \text{ es par} \\ 1/4 - \frac{(-1)^{n+1}}{2n\pi} & \text{si } n \text{ es impar} \end{cases}$$

PROBLEMA 6.26 Busque la probabilidad acumulativa de encontrar la partícula en la caja de potencial, o sea,

$$p(x) = \int_{-\infty}^x \Psi_n^2(x) dx$$

$$\text{Respuesta } (n = 1): p_1(x) = \begin{cases} 0, \dots, x < 0 \\ x/a - \frac{\text{sen } 2\pi x/a}{2\pi}, \dots, 0 \leq x \leq a \\ 1, \dots, x > a \end{cases}$$

PROBLEMA 6.27 Empleando la ecuación (6-91), calcule la diferencia de energía entre los niveles  $n = 2$  y  $n = 3$ , así como la longitud de onda de un fotón capaz de inducir esta transición, para:

- Un electrón moviéndose en una caja con longitud de  $6 \text{ \AA}$ .
- Un electrón en una caja de  $6 \text{ cm}$ .
- Una canica, con masa de un gramo, dentro de una caja de potencial con  $6 \text{ cm}$  de longitud.

Respuesta

- $\Delta E = 8.37 \times 10^{-19} \text{ J}$ ;  $\lambda = 2.37 \times 10^{-7} \text{ m} = 2370 \text{ \AA}$
- $\Delta E = 8.37 \times 10^{-35} \text{ J}$ ;  $\lambda = 2.37 \times 10^9 \text{ m}$
- $\Delta E = 7.62 \times 10^{-62} \text{ J}$ ;  $\lambda = 2.61 \times 10^{36} \text{ m}$

Este problema muestra cómo la cuantización es determinante en la escala atómica [inciso a)], pero se vuelve un factor intrascendente a escala macroscópica, como lo muestra el inciso b) y, particularmente, el c), donde la separación entre dos niveles cuánticos es, a todas luces, despreciable. Por esto, la mecánica clásica no yerra en considerar que la energía es una variable continua.

En este punto, conviene recapacitar un poco sobre el resultado de los ejemplos 6.20 y 6.21.

Conviene no olvidar, para empezar, que el cuadrado de la función de onda grafiado en el ejemplo 6.20 corresponde a la densidad de probabilidad de la posición de la partícula. Para  $n = 1$ , el punto más densamente probable de encontrar a la partícula corresponde a  $x = a/2$ , la mitad de la caja. No tiene sentido preguntarnos en qué punto es más probable que se encuentre la partícula. La probabilidad puntual es cero. Sin embargo, sí es válido preguntarse por el intervalo unitario (de medida  $1 \text{ \AA}$ ) en el que es más probable que la partícula se halle. La pregunta anterior es equivalente a hallar el mayor área bajo  $\Psi^2$  para un intervalo unidad, y la respuesta es (2.5, 3.5) para  $n = 1$  y (1, 2) o (4, 5) para  $n = 2$ , como puede corroborarse de las figuras del ejemplo 6.20. Asimismo, para  $n = 2$ , dado que  $\Psi(x)$  muestra un nodo, su cuadrado vale cero

en la mitad de la caja. **¿Qué significado tiene una densidad de probabilidad igual a cero?** No podemos contentarnos con decir que la probabilidad de hallar a la partícula en  $x = a/2$  vale cero para  $n = 2$ . Ello también es cierto para  $n = 1$ , pues, insistimos, toda probabilidad en un punto vale cero en el caso de una variable continua. Si tomamos un intervalo muy pequeño centrado en la mitad de la caja,  $x = a/2$ , la probabilidad nunca es cero, podrá ser pequeña, pero nunca se anula. Veámoslo en el ejemplo.

**Ejemplo 6.22** Calcule la integral

$$I(\epsilon) = \int_{a/2-\epsilon}^{a/2+\epsilon} \Psi_2^2(x) dx$$

que representa la probabilidad de que la partícula se encuentre en un intervalo de longitud  $2\epsilon$  centrado en el nodo de la función de onda (6-93) para  $n = 2$ .  $\epsilon$  es un parámetro estrictamente positivo, aunque pequeño.

Sustituyendo en  $I(\epsilon)$  a  $\Psi_2$  e integrando, tenemos

$$I(\epsilon) = \left(\frac{2}{a}\right) \int_{a/2-\epsilon}^{a/2+\epsilon} \sin^2 \frac{2\pi}{a} x dx = \left[ \frac{x}{a} - \frac{\sin \frac{4\pi x}{a}}{4\pi} \right]_{a/2-\epsilon}^{a/2+\epsilon}$$

Aplicando ahora el teorema fundamental del cálculo,

$$I(\epsilon) = \frac{2\epsilon}{a} + \left[ \sin 2\pi \left(1 - \frac{2\epsilon}{a}\right) - \sin 2\pi \left(1 + \frac{2\epsilon}{a}\right) \right] \frac{1}{4\pi}$$

Aprovecharemos la relación trigonométrica para el seno de una suma y una diferencia, de donde puede demostrarse que

$$\sin(A - B) - \sin(A + B) = -2 \cos A \sin B$$

Así,  $I(\epsilon)$  se reduce a

$$I(\epsilon) = \frac{2\epsilon}{a} - \frac{1}{2\pi} \sin 2\pi \left(\frac{2\epsilon}{a}\right) \tag{6-94}$$

Podemos ver que esta función decrece conforme  $\epsilon$  disminuye, pero nunca se hace cero. Para ello, mostramos la tabulación de

$$\alpha = \frac{2\epsilon}{a}$$

que representa la fracción de longitud de la caja que el intervalo representa, contra  $I(\epsilon) = \alpha - (1/2\pi) \sin 2\pi\alpha$ ,

$\alpha$	$I(\epsilon)$
1	1.0
0.1	0.0064
0.01	$6.58 \times 10^{-6}$
$1 \times 10^{-3}$	$6.58 \times 10^{-9}$
$1 \times 10^{-4}$	$6.58 \times 10^{-12}$

Vemos que conforme la longitud del intervalo baja en un orden de magnitud, la probabilidad  $I(\epsilon)$  disminuye unas mil veces, pero no vale cero si  $\epsilon$  se conserva positivo.

No importa lo pequeño que se considere el intervalo centrado en el nodo, la probabilidad de que la partícula se halle allí nunca es exactamente cero.

De la tabulación del ejemplo anterior es claro que al irse reduciendo la longitud del intervalo centrado en el nodo,  $2\varepsilon$ , la probabilidad  $I(\varepsilon)$  también decrece, pero mucho más rápidamente. Lo que sucede es que aunque ambas cantidades tienden a cero, el cociente de  $I(\varepsilon)$  sobre  $2\varepsilon$  *tiende a cero*, dado que el numerador decae con mayor rapidez, como se muestra en la siguiente tabulación (se ha considerado, para tabular, que  $a = 1.0$ ):

$2\varepsilon$	$I(\varepsilon)/2\varepsilon$
1	1.0
0.1	0.064
0.01	0.000658
0.001	0.00000658
0.0001	0.0000000658

El límite, cuando  $2\varepsilon \rightarrow 0$ , del cociente  $I(\varepsilon)$  sobre  $2\varepsilon$ , es precisamente la densidad de probabilidad de encontrar a la partícula en la mitad de la caja,  $x = a/2$ , donde  $\Psi^2$  presenta su nodo. Este es el significado de un cero para la densidad de probabilidad: el cociente de la probabilidad de que la partícula se halle en un intervalo dado, dividida entre la longitud del intervalo, *tiende a cero*. En nuestro caso,

$$\Psi_2^2(a/2) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{I(\varepsilon)}{2\varepsilon} = 0$$

**Ejemplo 6.23** Grafique la probabilidad acumulativa  $p_2(x)$  para la función de onda con  $n = 2$  y observe cuál es su comportamiento en el nodo. (Tome  $p_2(x)$  de su resolución del Problema 6.26.)

*Solución* La solución del problema 6.26 para  $n = 2$  es

$$p_2(x) = \begin{cases} 0, & \dots, x < 0 \\ x/a - (1/4\pi) \text{sen}(4\pi x/a), & \dots, 0 \leq x \leq a \\ 1, & \dots, x > a \end{cases}$$

Tabulando esta función dando valores a  $x/a$ , obtenemos:

$x/a$	$p_2(x)$
0.	0.000
0.1	0.024
0.2	0.153
0.3	0.347
0.4	0.475
0.45	0.497
0.5	0.500
0.55	0.503
0.6	0.524
0.7	0.653
0.8	0.847
0.9	0.976
1.0	1.000



probabilidad entre  $-\infty$  y  $a$  es uno, allí se halla con toda certeza la partícula.

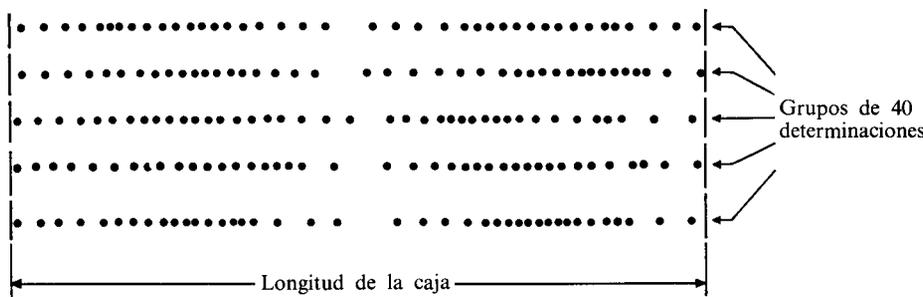
PROBLEMA 6.28

- a) Calcule la probabilidad para la partícula en la caja dentro de un intervalo, de longitud  $2\varepsilon$ , centrado en  $x = a/4$ , para varios valores decrecientes de  $\varepsilon$ . (Tome  $a = 1$ .)
- b) Para los mismos valores de  $\varepsilon$  del inciso a), determine el cociente de probabilidad sobre longitud del intervalo, para mostrar que en el límite  $\varepsilon \rightarrow 0$  el cociente tiende a  $\Psi(a/4) = \sqrt{2}$ .

Ahora analizaremos otra pregunta que se antoja: para el primer estado excitado, ¿cómo es que la partícula, entonces, pasa del lado izquierdo al derecho de la caja si la densidad de probabilidad en el centro se anula?

En efecto, si hiciéramos una multitud de determinaciones de la posición de la partícula, obtendríamos unos resultados distribuidos de acuerdo al valor de  $|\Psi|^2$  (véase Ejemplo 6.20), o sea, como los mostrados en la figura 6.20.

Ahora tendremos que aplicar lo examinado en la sección 6.5 para responder a la pregunta planteada. Querámoslo o no, la respuesta depende de la interpretación filosófica de la mecánica cuántica que se adopte. Por ejemplo, para los defensores de la escuela de Copenhague<sup>14</sup>, la pregunta no tiene sentido. Las partículas cuánticas no poseen trayectorias definidas, debido a que son entes duales con naturaleza corpuscular y ondulatoria complementarias. Preguntar cómo pasó de un determinado punto a otro es preguntar algo sobre la trayectoria de la partícula, pero ésta no tiene trayectoria, luego la pregunta es absurda. Cada punto en la figura 6.20 es producto de la observación de la partícula. Al interactuar sobre ella con el aparato de medida «se fuerza» a que en ella predomine su naturaleza corpuscular y aparezca como un punto. Estos



**Figura 6.20** Determinación de la posición de la partícula en una caja de potencial para  $n = 2$ . La mayor densidad de puntos experimentales se presentaría donde la densidad de probabilidad,  $|\Psi|^2$ , es mayor.

<sup>14</sup> La interpretación estocástica puede consultarse en el libro de De la Peña.

puntos se distribuyen de acuerdo al cuadrado de la función de onda y ésta sólo puede interpretarse con base en la medición.

Pasemos a utilizar la función de onda (6-93) para conocer el promedio y la desviación de algunas variables dinámicas.

**Ejemplo 6.24** Demuestre que las funciones de onda de la partícula en la caja no son propias del operador  $\hat{p}_x$ .

*Solución* Para realizar esta demostración, aplicaremos el operador  $\hat{p}_x = -i\hbar(d/dx)$  a (6-93):

$$\hat{p}_x \Psi(x) = -i\hbar \frac{d}{dx} \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \sin \frac{n\pi}{a} x = -i\hbar \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \left(\frac{n\pi}{a}\right) \cos \frac{n\pi}{a} x$$

Ya que no se obtuvo la función senoide, la función de onda no es propia de  $\hat{p}_x$ , lo que muestra, a diferencia de la partícula libre, que la partícula en la caja no posee una cantidad de movimiento perfectamente determinada.

Del ejemplo, la función de onda para la partícula en la caja, no importa en qué estado se encuentre (qué valor de  $n$ ), no es propia de  $\hat{p}_x$ . En estos casos, la mecánica cuántica sólo permite obtener el valor esperado de la cantidad de movimiento, aplicando la ecuación (6-60), pero como  $\Psi(x)$  está normalizada,

$$\langle p_x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_n^*(x) \hat{p}_x \Psi_n(x) dx \quad (6-95)$$

Aprovechando el resultado del ejemplo 6.24, obtenemos

$$\langle p_x \rangle = -i\hbar \left(\frac{2}{a}\right) \left(\frac{n\pi}{a}\right) \int_0^a \sin \frac{n\pi x}{a} \cos \frac{n\pi x}{a} dx$$

Finalmente, resolviendo esta integral, que es inmediata, alcanzamos el resultado

$$\begin{aligned} \langle p_x \rangle &= -\frac{i\hbar}{a} \left. \sin \frac{n\pi x}{a} \right|_0^a \\ \langle p_x \rangle &= 0 \end{aligned} \quad (6-96)$$

Como vemos, el valor promedio o esperado de  $p_x$  es cero. Ello no indica que la cantidad de movimiento de la partícula sea siempre cero, sino que ésta tiene la misma probabilidad de moverse hacia el lado derecho o izquierdo de la caja.

El resultado anterior indica que si se determinara experimentalmente la cantidad de movimiento de la partícula se obtendría un conjunto de resultados dispersos, pero con promedio nulo.

La mayor o menor desviación de  $p_x$  respecto a su valor promedio, cero, puede estimarse calculando la dispersión del operador  $\hat{p}_x$  o su desviación estándar  $\Delta p_x$ , la que estaría dada, de acuerdo con (6-64), por

$$\Delta p_x = \sqrt{\langle p_x^2 \rangle - \langle p_x \rangle^2} \quad (6-97)$$

De (6-96),  $\langle p_x \rangle = 0$ , por lo que solamente resta calcular  $\langle p_x^2 \rangle$  para obtener  $\Delta p_x$ . Ello se deja como problema para el lector.

**PROBLEMA 6.29** Demuestre que el valor esperado para el cuadrado de la cantidad de movimiento resulta ser

$$\langle p_x^2 \rangle = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{a^2} = \frac{n^2 \hbar^2}{4a^2} \quad (6-98)$$

Sustituyendo (6-98) y (6-96) en (6-97), la desviación estándar o incertidumbre de  $p_x$  resulta ser

$$\Delta p_x = \frac{nh}{2a} \quad (6-99)$$

**PROBLEMA 6.30** Si la partícula en la caja se encuentra en su estado basal, estime, a partir de (6-99), la incertidumbre en la velocidad para la partícula si ésta es un electrón. (Tome  $a = 1 \text{ \AA}$ .)

*Respuesta*  $\Delta v_x = \Delta p_x/m = 3.64 \times 10^6 \text{ m/s}$ . Una desviación estándar nada despreciable.

De la ecuación (6-99) y del problema 6.30, la desviación estándar de  $p_x$  para partículas de pequeña masa que se muevan en cajas muy pequeñas implica una enorme incertidumbre en su velocidad. Aquí vemos manifestarse patentemente el comportamiento de las partículas cuánticas. Vemos, además, que la dispersión crece al aumentar  $n$ .

Nos abocaremos, ahora, a mostrar que la relación de incertidumbre (6-67) se satisface. Habiendo calculado  $\Delta p_x$ , resta calcular  $\Delta x$  y efectuar el producto.

Por definición, la desviación estándar de la posición es

$$\Delta x = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2} \quad (6-100)$$

Procedemos a calcular los valores esperados incluidos en la ecuación (6-100). Para la posición,

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x) \hat{x} \Psi(x) dx$$

y como  $\hat{x}$  es un operador multiplicativo, es decir,  $\hat{x} = x$ , al sustituir la función de onda (6-93) obtenemos

$$\langle x \rangle = \frac{2}{a} \int_0^a x \text{sen}^2 \frac{n\pi x}{a} dx = \frac{a}{2} \quad (6-101)$$

**PROBLEMA 6.31** Demuestre la igualdad en (6-101) evaluando la integral por partes.

No es de sorprender el hecho de que el valor esperado de la posición esté precisamente a la mitad de la caja, pues la función de onda al cuadrado es simétrica independientemente del valor de  $n$ , y la partícula no tiene por qué presentar preferencia por encontrarse ya sea a la derecha o a la izquierda de la mitad del intervalo.

Por otro lado, el valor esperado del cuadrado de la posición de la partícula será

$$\langle x^2 \rangle = \int \Psi(x)x^2\Psi(x) dx = \frac{2}{a} \int x^2 \operatorname{sen}^2 \frac{n\pi x}{a} dx$$

La evaluación de la integral (integración por partes dos veces consecutivas) da como resultado

$$\langle x^2 \rangle = \left( \frac{a}{2\pi n} \right)^2 \left[ \frac{(2\pi n)^2}{3} - 2 \right] \quad (6-102)$$

Sustituyendo las relaciones (6-101) y (6-102) en (6-100) obtenemos, después de simplificaciones algebraicas,

$$\Delta x = \frac{a}{2n\pi} \sqrt{\frac{(n\pi)^2}{3} - 2} \quad (6-103)$$

Para corroborar la relación de incertidumbre de Heisenberg, efectuaremos el producto de  $\Delta p_x$  de (6-99) por  $\Delta x$  de (6-103),

$$\Delta p_x \cdot \Delta x = \frac{h}{4\pi} \sqrt{\frac{(n\pi)^2}{3} - 2} \quad (6-104)$$

De aquí es claro que el producto de incertidumbres crece conforme  $n$  crece y tiende a infinito, así que el menor valor se da con  $n = 1$ . Pero como  $\pi > 3$ ,  $\pi^2/3 > 3$ , todo el radical en (6-104) es mayor que la unidad, y, por tanto,

$$\Delta p_x \cdot \Delta x > \frac{h}{4\pi} \quad (6-105)$$

con lo que hemos verificado la relación de incertidumbre para la partícula en la caja de potencial unidimensional.

**Lo fundamental en esta sección y la precedente es:**

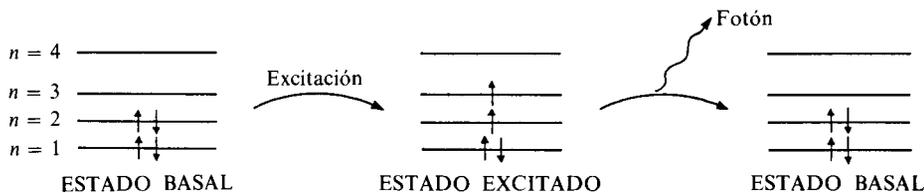
- a) Haber resuelto, en un par de casos sencillos, la ecuación de Schroedinger, entendiéndose que de dicha resolución se obtiene no sólo un conjunto de funciones de onda para el sistema, sino también el valor de la energía total correspondiente a cada una de ellas. Es decir, una vez que el sistema se encuentra caracterizado por una de las múltiples funciones de onda solución de la ecuación de Schroedinger, su energía total está perfectamente determinada, y es precisamente el eigenvalor del hamiltoniano del sistema calculado para la función de onda en cuestión. Si no se interactúa sobre el sistema, éste permanecerá en su estado inicial, independientemente del tiempo que transcurra. En cuanto se introduzca una perturbación (luz u otra forma de energía), el sistema podrá evolucionar a otro de los estados que le son propios, aumentando con ello su energía total.

- b) Comprobar que en cuanto se restringe de alguna manera a un sistema, como una partícula libre, aparecen condiciones a la frontera que introducen la cuantización de la energía.
- c) Constatar que los valores discretos de energía posibles para una partícula en una caja de potencial [Ec. (6-81)] son inversamente proporcionales a la masa de la partícula y a la longitud de la caja, de tal manera que si la partícula se hace más pesada y la caja más grande, la separación entre los niveles de energía se irá reduciendo, hasta alcanzar el límite clásico de continuidad en el mundo macroscópico.
- d) Corroborar que la función de onda de la partícula en la caja tiene una forma simple. En cuanto  $n$  crece, el número de nodos de la función también crece. De ello podemos inferir que cuanto mayor sea la energía cinética de una partícula, mayor será el número de nodos de la función de onda correspondiente.
- e) Que exceptuando a la energía total, otras variables dinámicas del sistema no se encuentran perfectamente determinadas; es decir, sus desviaciones estándar o incertidumbres no valen cero necesariamente, contra lo que apreciamos en el mundo macroscópico. La relación de Heisenberg tiene perfecta validez en este sentido.

Para finalizar esta sección, ejemplificaremos el uso de este modelo simple de «partícula en la caja» para predecir el espectro electrónico de moléculas orgánicas con dobles enlaces conjugados. Aquí se supone que cada uno de los electrones de los dobles enlaces se comporta, en la molécula, como si se encontrara dentro de una caja unidimensional. Ello implica olvidar que los electrones se repelen entre sí, ya que todos experimentan un potencial nulo dentro de la caja, pero aun así los resultados no son del todo equivocados, como veremos en los siguientes ejemplos y problemas. Vale la pena notar, de una vez, que en la mecánica cuántica de Schroedinger no hace su aparición el espín del electrón. Ello sólo es factible cuando se emplea un hamiltoniano relativista y la ecuación resultante se adecúa para que sea congruente con los principios de la teoría de la relatividad. Esto fue desarrollado, por vez primera, por Paul Adrien Maurice Dirac (1902-1984) en 1928.

**Ejemplo 6.25** Suponga que los cuatro electrones tipo  $\pi$  de los dobles enlaces del 1,3-butadieno  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$  se mueven en la molécula como en una caja de potencial de longitud de  $4.2 \text{ \AA}$  (longitud calculada suponiendo que la molécula fuese recta). Encuentre la longitud de onda de la radiación emitida cuando un electrón descienda del nivel  $n = 3$  al  $n = 2$ . Experimentalmente se conoce que  $\lambda = 2170 \text{ \AA}$ . Explique la diferencia obtenida entre el resultado calculado y el experimental.

*Solución* Los cuatro electrones se acomodarán en los estados cuánticos de menor energía: dos de ellos en aquel con  $n = 1$  y espines opuestos, y los otros dos en el estado con  $n = 2$  y también con espines apareados. El primer estado excitado se tendrá cuando un electrón del nivel  $n = 2$  se promueva al  $n = 3$ . La molécula volverá a su estado inicial liberando energía en forma de un fotón.



La frecuencia del fotón emitido cuando el electrón desciende puede obtenerse del balance energético:

$$\text{Energía del fotón} = \text{Energía perdida por la molécula}; h\nu = E_3 - E_2 \quad (6-106)$$

Sustituyendo  $E_3$  y  $E_2$  de (6-91) y usando  $\nu = c/\lambda$ , tenemos que

$$\frac{5h^2}{8ma^2} = \frac{hc}{\lambda}$$

de donde, despejando la longitud de onda,

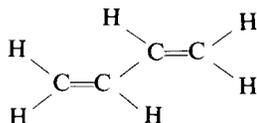
$$\lambda = \frac{8ma^2c}{5h} \quad (6-107)$$

y sustituyendo los valores numéricos de los datos,

$$\lambda = \frac{8(9.1095 \times 10^{-31} \text{ kg})(4.2 \times 10^{-10} \text{ m})^2(2.9979 \times 10^8 \text{ m/s})}{5(6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})}$$

$$\lambda = 1.163 \times 10^{-7} \text{ m} = 1163 \text{ \AA}$$

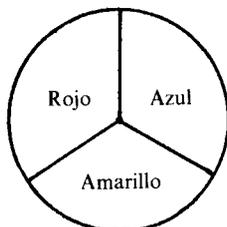
El error de la predicción teórica es de  $\frac{2170 - 1163}{2170} \times 100 = 46.4\%$ , el cual resulta sumamente lógico, pues los electrones en una molécula de ninguna manera se mueven en una región con potencial nulo si no son atraídos por los núcleos y, por tanto,  $V < 0$  y no es constante. Por otra parte, el modelo de la caja supone unas paredes infinitas que no permiten salir al electrón del intervalo  $(0, a)$ , lo cual tampoco resulta rigurosamente cierto en una molécula. Finalmente, el butadieno no es una molécula lineal si no presenta una estructura plana que se diagrama a continuación:



Con este ejemplo sólo se ha pretendido señalar una aplicación de la ecuación de Schroedinger, en este caso a la espectroscopia electrónica. Por supuesto, resolviendo el problema con el hamiltoniano correspondiente a la molécula del butadieno se han obtenido resultados con un error al 1% respecto al experimental.

**Ejemplo 6.26** El color de un cuerpo se percibe como resultado de la absorción de luz de la parte visible del espectro electromagnético por el objeto, lo cual produce la transición de un electrón de un determinado nivel energético a otro superior. La absorción se da para un estrecho intervalo de longitudes de onda de luz visible, no

siendo absorbida la radiación visible complementaria o restante, la cual, al ser detectada por la vista, produce en el cerebro el efecto de coloración de la sustancia. Es decir, el color que percibimos corresponde a la luz visible que no fue absorbida por el objeto. Si suponemos que la luz visible está compuesta por los tres colores fundamentales: rojo, azul y amarillo,

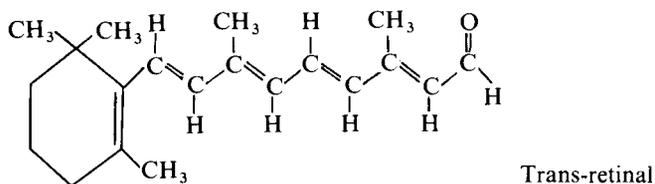
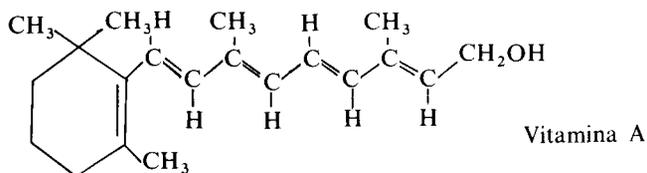


una sustancia se verá roja cuando absorba los otros dos colores (azul + amarillo = verde), se verá amarilla si absorbe el rojo y el azul (violeta), se verá naranja (rojo + amarillo) cuando absorba el azul, etc. En la siguiente tabla se presenta el color visible de una sustancia de acuerdo a la longitud de onda de la radiación absorbida:

$\lambda$ (Å)	COLOR DE LA SUSTANCIA
4000-4350	Verde-amarillento
4350-4800	Amarillo
4800-4900	Naranja
4900-5000	Rojo
5000-5600	Púrpura
5600-5800	Violeta
5800-5950	Azul
5950-6050	Verde-azul
6050-7500	Azul-verde

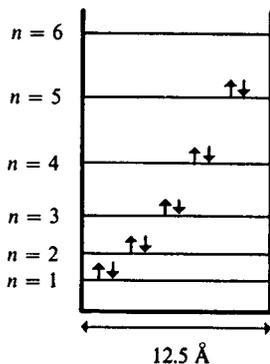
Como veremos, la aproximación de la caja de potencial en una dimensión nos permite calcular y estimar cuál será el color de una sustancia que presenta dobles enlaces carbono-carbono conjugados.

Pongamos como ejemplos a la vitamina A y al retinal, productos indispensables en la química de la visión, que tienen las fórmulas siguientes:



La distancia promedio C—C es de 1.39 Å, y tenemos cinco dobles ligaduras conjugadas, lo que da un total de 10 electrones π. Esta estructura es la que va a producir color.

Podríamos aproximar o estimar que estos 10 electrones se mueven en una caja de potencial de longitud  $a = 1.39 \text{ Å} \times 9$  (número de enlaces). Aceptando que cada nivel de la caja puede ser ocupado con dos electrones como máximo, tendríamos el siguiente diagrama de ocupación:



Ahora bien, al absorber radiación electromagnética visible, uno de los electrones del nivel  $n = 5$  pasará al nivel superior con  $n = 6$ , de forma que el fotón absorbido deberá poseer una energía igual a la existente entre los mencionados niveles. Es decir, aprovechando la fórmula (6-91) y mediante un procedimiento enteramente similar al del ejemplo anterior, tendríamos

$$\Delta E = E_6 - E_5 = \frac{36h^2}{8ma^2} - \frac{25h^2}{8ma^2} = \frac{11h^2}{8ma^2} = \frac{hc}{\lambda}$$

de donde

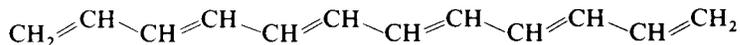
$$\lambda = \frac{8ma^2c}{11h} = \frac{8(9.1095 \times 10^{-31} \text{ kg})(12.5 \times 10^{-10} \text{ m})^2(2.9979 \times 10^8 \text{ m/s})}{11(6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})} = 4.684 \times 10^{-7} \text{ m}$$

$$\lambda = 4684 \text{ Å}$$

De acuerdo con la tabla previa, el color de la vitamina A y del retinal será amarillo. En realidad, el color de estas sustancias es amarillo-naranja, con lo cual es claro que esta aproximación resulta ser, para este caso, más exacta que en el del butadieno.

PROBLEMA 6.32 ¿Cuál es el color del 1,3-butadieno?

PROBLEMA 6.33 Usando la aproximación de la caja de potencial, ¿cuál sería el color predicho para el siguiente compuesto?



Respuesta  $\lambda = 5934 \text{ Å}$ ; por tanto, sería de color azul.

### 6.6.3 Partícula en una caja de potencial tridimensional

Abordamos ahora un primer ejemplo tridimensional. En estos casos habremos de aplicar lo desarrollado en la sección 6.3.3. El operador hamiltoniano para una partícula con tres grados de libertad traslacionales es

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x, y, z) \tag{6-108}$$

de donde la ecuación de Schroedinger independiente del tiempo

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \tag{6-109}$$

es una ecuación diferencial parcial, debido a la presencia del operador laplaciano,  $\nabla^2$ , de (6-43). Ello introduce una complicación adicional en la resolución de (6-109), la que se agrava, dependiendo de la naturaleza de la energía potencial  $V(x, y, z)$  a la que se encuentre sujeta la partícula. Aun para el caso «simple» que trataremos aquí, la resolución requiere del uso de la técnica llamada «de separación de variables». No obstante que ésta no resulta ser muy compleja, preferimos evitarla para centrar la atención en otros aspectos.

El objeto modelo consiste de una partícula que se mueve libremente en un paralelepípedo de energía potencial cero, fuera del cual el potencial es totalmente repulsivo, con lo que se asegura que la partícula no puede salir de este espacio.

Por construcción del objeto modelo, sabemos de antemano que la función de onda será nula fuera del paralelepípedo, es decir,

$$\Psi(x, y, z) = 0 \quad \text{para } |x| \geq a, |y| \geq b \text{ y } |z| \geq c \tag{6-110}$$

Sustituyendo  $V(x, y, z) = 0$  dentro del cubo, en el hamiltoniano (6-108), la ecuación a resolver resulta ser

$$-\frac{\hbar^2}{8m\pi^2} \nabla^2 \Psi = E\Psi \tag{6-111}$$

Puede demostrarse que la función de onda, que ahora dependerá de tres coordenadas  $(x, y, z)$ , es igual al producto de tres funciones equivalentes a las del caso unidimensional tratado en la sección anterior, cada una de las cuales

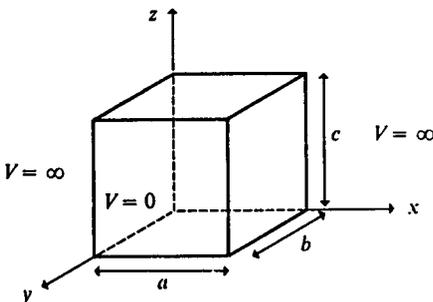


Figura 6.21 Paralelepípedo o caja de potencial.

depende sólo de una de las coordenadas. La solución será, pues, un producto de tres funciones como la (6-93), o sea, que para los puntos dentro del cubo,

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

donde

$$n_x = 1, 2, 3, \dots, \quad n_y = 1, 2, 3, \dots \quad \text{y} \quad n_z = 1, 2, 3, \dots \quad (6-112)$$

La aparición de tres números cuánticos,  $n_x$ ,  $n_y$  y  $n_z$ , se debe a la existencia de condiciones a la frontera en los tres grados de libertad para la partícula o, más bien, a que se restringe su movimiento en cada una de las tres dimensiones.

Este resultado es común para otros sistemas mecánico-cuánticos. Por ejemplo, tres números cuánticos aparecen para el movimiento electrónico del átomo de hidrógeno.

PROBLEMA 6.34 Recordando que  $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ , sustituya la función de onda (6-112) en el lado izquierdo de (6-111), efectúe la derivación parcial y verifique que la expresión para la energía,  $E$ , es la de la relación (6-113).

La expresión para la energía en función de los números cuánticos es

$$E = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \quad (6-113)$$

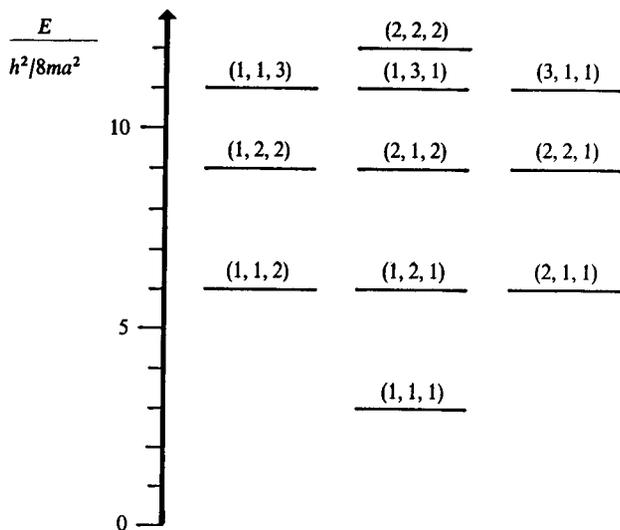
En el caso particular donde  $a = b = c$ , llamado *cubo de potencial*, tenemos

$$E = \frac{h^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (6-114)$$

En el cubo de potencial, el menor valor de la energía se obtiene para los números cuánticos  $n_x = n_y = n_z = 1$ , y corresponde a la función de onda  $\Psi_{111}$ , producto de sustituir esos números cuánticos en la función (6-112).

A continuación, tenemos tres estados cuánticos caracterizados por los números  $(n_x, n_y, n_z)$  de  $(1, 1, 2)$ ,  $(1, 2, 1)$  y  $(2, 1, 1)$ , todos ellos con la energía idéntica. Cuando se presentan tres funciones de onda para las que  $E$  resulta la misma, decimos que son *degeneradas*. Así, las funciones  $\Psi_{112}$ ,  $\Psi_{121}$  y  $\Psi_{211}$  forman un conjunto triplemente degenerado. Procediendo similarmente para los siguientes posibles valores de la energía encontramos el resultado de la figura 6.22.

No existe para el paralelepípedo ( $a \neq b \neq c$ ) la misma degeneración que en el cubo de potencial. Esta es una regla general en mecánica cuántica. Mientras más simétricos son los sistemas, mayor degeneración presentan.

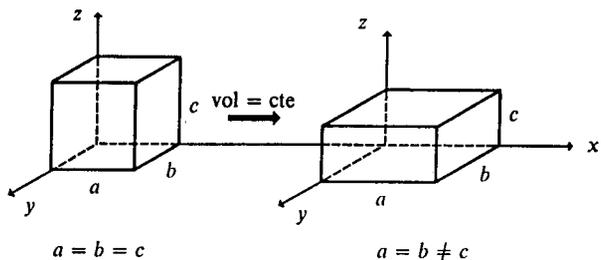


**Figura 6.22** Espectro energético para los primeros estados de una partícula en un cubo de potencial.

**PROBLEMA 6.35** Analice la función de onda  $\Psi_{211}$  y encuentre para qué puntos dentro del cubo se cancela.

*Respuesta* A diferencia del caso unidimensional, donde los nodos de la función de onda ocurren en puntos aislados del eje  $x$ , en tres dimensiones la función de onda  $\Psi_{211}$  se cancela en todos los puntos del plano que satisface la ecuación  $x = a/2$  (el que corta la caja a la mitad). Se conoce como *superficie nodal* al tipo de planos donde la función de onda tridimensional se anula.

**Ejemplo 6.27** Analice qué sucede con los niveles de energía para un cubo de potencial cuando éste se deforma mediante una fuerza que actúa en la dirección  $z$ , de tal forma que el volumen no se altere.



Realice los cálculos de  $E$  para un cubo de  $10 \text{ \AA}$  de lado y paralelepípedos con  $a = b$  y alturas  $c$  de 9 y  $8 \text{ \AA}$ , para construir un diagrama de correlación.

*Solución* Por simplicidad analizaremos sólo los estados con los valores para  $n_x, n_y$  y  $n_z$  de  $(1, 1, 1)$ ,  $(1, 1, 2)$ ,  $(1, 2, 1)$  y  $(2, 1, 1)$ .

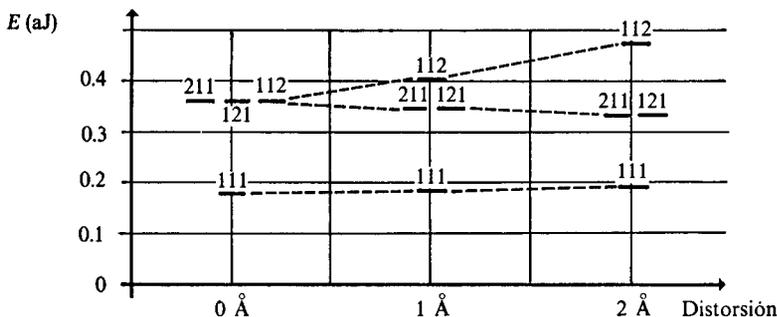
Para el cubo, empleando (6-114), obtenemos:

Estado	Energía total
(1, 1, 1)	$1.807 \times 10^{-19} \text{ J}$
(1, 1, 2)	$3.614 \times 10^{-19} \text{ J}$
(1, 2, 1)	
(2, 1, 1)	

Para el paralelepípedo con  $c = 9 \text{ \AA}$ ,  $a$  y  $b$  toman el valor de  $10.5409 \text{ \AA}$  para conservar el volumen de  $1000 \text{ \AA}^3$ , y la energía calculada de (6-113) es

Estado	Energía total
(1, 1, 1)	$1.828 \times 10^{-19} \text{ J}$
(1, 1, 2)	$4.060 \times 10^{-19} \text{ J}$
(1, 2, 1)	$3.455 \times 10^{-19} \text{ J}$
(2, 1, 1)	

Observamos que, como resultado de la distorsión, la energía del estado (1, 1, 1) se ha incrementado, y la triple degeneración del segundo nivel se pierde, dando lugar a dos niveles degenerados con menor energía que el estado original y otro con mayor energía que el mismo. Realizando el cálculo para una segunda distorsión, con  $c = 8 \text{ \AA}$  y  $a = b = 11.1803 \text{ \AA}$ , podemos elaborar el siguiente diagrama de correlación:



En el ejemplo anterior ha aparecido otro fenómeno común en mecánica cuántica: la ruptura de la degeneración de los estados, conocido con el nombre de *desdoblamiento*. Cuando por la acción de cualquier efecto externo un estado degenerado se separa en dos o más niveles energéticos definidos, hablamos de un desdoblamiento energético. En el ejemplo anterior, la distorsión del cubo fue la que provocó el desdoblamiento. En forma enteramente similar, la presencia de un campo magnético produce el desdoblamiento de los niveles atómicos, lo que da lugar al efecto Zeeman en espectroscopia. Variadas técnicas experimentales hacen, también, uso de este tipo de desdoblamientos, como la resonancia magnética nuclear (R.M.N.) o la resonancia del espín electrónico (R.E.E.). Así es como estos sistemas simples, el paralelepípedo de potencial, por ejemplo, presentan ya efectos similares a los del mundo atómico y molecular, que son los que nos interesan en química.

### 6.6.4 Un modelo simple para los electrones en los metales

Los metales tienen dos propiedades sobresalientes: muy altas conductividades eléctrica y térmica. Casi inmediatamente después del descubrimiento del electrón, Lorentz propuso que dichas propiedades se explicarían si los metales tuvieran cierto número de *electrones libres*. Esta hipótesis se verificó muy poco tiempo después. Los electrones «libres» de los metales, que provienen de los átomos que conforman el metal, pueden moverse de un punto a otro de la malla cristalina y reaccionan ante un campo eléctrico moviéndose en contra del mismo, generando una corriente eléctrica.

El modelo más simple de un metal consiste en suponer que éste es un cubo de potencial, de lado  $a$ , donde se encuentran  $N$  electrones ocupando los estados cuánticos disponibles. Cabe aclarar que  $N$  es un número muy grande, y que no resulta simple calcular hasta qué estado de energía del cubo de potencial se encuentra ocupado con electrones.

**PROBLEMA 6.36** En el sodio metálico hay tantos electrones libres como átomos. Calcule el número de electrones libres en un cubo de  $1 \text{ cm}^3$  de sodio. La densidad del sodio es  $0.97 \text{ g/cm}^3$  y su masa atómica, 23 uma ( $1 \text{ uma} = 1.6605 \times 10^{-24} \text{ g}$ ).

*Respuesta*  $N = 2.54 \times 10^{22}$  electrones libres.

**Ejemplo 6.28** Si los primeros 60 estados de un cubo de potencial se ocuparan con electrones (dos en cada uno), indique la energía del último estado ocupado.

*Solución* Los primeros 60 estados del cubo se encontrarían ocupados. En la figura 6.23 se muestran sólo los 11 primeros, así que habremos de calcular los siguientes. Para ello, presentamos la siguiente tabulación que contiene las posibles sumas

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

de enteros al cuadrado y las posibles combinaciones de números que generan un valor dado de  $E$  (degeneración). (Véase Tabla 6.1.)

De la tabulación, el electrón número 120 ocuparía el nivel 60, con energía

$$E_f = 30 \frac{h^2}{8ma^2}$$

La moraleja del ejemplo anterior es que si no resulta simple ocupar con 120 electrones los primeros estados del cubo de potencial, el problema de  $10^{22}$  electrones libres, número aproximado que contiene  $1 \text{ cm}^3$  de un metal, es prácticamente irresoluble. Sin embargo, existe una muy buena aproximación para hallar el último estado ocupado por  $N$  electrones, cuando  $N$  es un número muy grande. La clave puede entenderse mediante la figura 6.23. Cada estado cuántico está definido por una terna ordenada de números enteros  $(n_x, n_y, n_z)$ .

En la figura hemos representado los 11 estados con la menor energía me-

CONJUNTO DE NUMEROS	$E/h^2/8ma^2$	DEGENERACION	NUM. ACUMULADO DE ESTADOS
{1, 1, 1}	3	1	1
{1, 1, 2}	6	3	4
{1, 2, 2}	9	3	7
{1, 1, 3}	11	3	10
{2, 2, 2}	12	1	11
{1, 2, 3}	14	6	17
{2, 2, 3}	17	3	20
{1, 1, 4}	18	3	23
{1, 3, 3}	19	3	26
{1, 2, 4}	21	6	32
{2, 3, 3}	22	3	35
{2, 2, 4}	24	3	38
{1, 3, 4}	26	6	44
{1, 1, 5}	27	3	47
{3, 3, 3}	27	1	48
{2, 3, 4}	29	6	54
{1, 2, 5}	30	6	60

**Tabla 6.1** Primeros 60 estados en el cubo de potencial.

dian­te puntos en el espacio de los números cuánticos. Lo interesante es que la distancia al origen

$$k = \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2} \tag{6-115}$$

está relacionada directamente con la energía del estado, pues mediante (6-114) es claro que

$$E = \frac{h^2}{8ma^2} k^2 \tag{6-116}$$

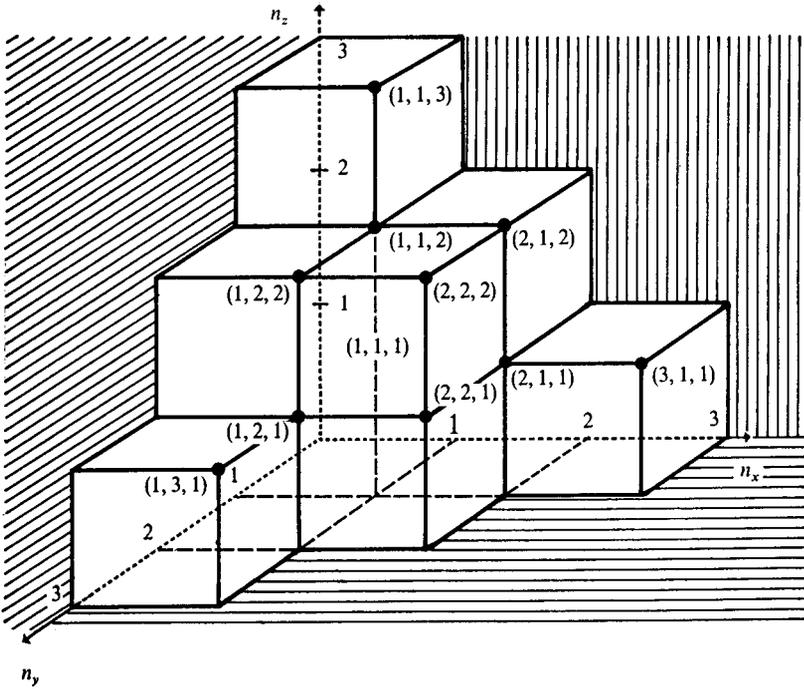
Así, se van ocupando con electrones aquellos estados con los menores valores de  $k$ , es decir, los puntos más cercanos al origen.

Cuando  $N$  sea del orden de  $10^{22}$ , será enormemente grande el número de cubitos unitarios (estados que haya que llenar con electrones), pero formarán una figura muy cercana a un octante de esfera, con un cierto radio  $k$  (véase Fig. 6.24).

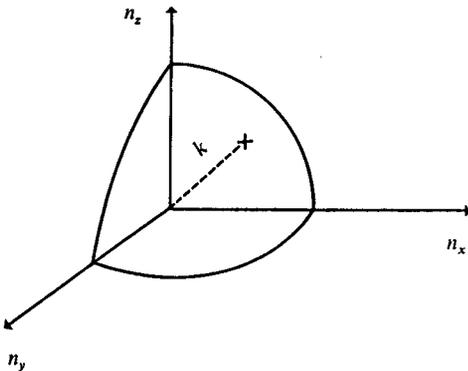
Ahora bien, como cada estado define un cubo de volumen unitario, el número de estados dentro del octante de esfera de la figura será precisamente igual a su volumen. Por tanto, hasta la energía especificada por  $k$  habrá el siguiente número de electrones:

$$N = 2[(1/8)4/3\pi k^3] \tag{6-117}$$

donde el factor de 2 aparece por tenerse dos electrones en cada estado.



**Figura 6.23** Se tiene un estado cuántico en el cubo de potencial para cada elección de los números  $(n_x, n_y, n_z)$ . Así, cada estado queda representado por un punto en un diagrama cartesiano como el de la figura. La distancia de cada punto al origen,  $k = \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}$ , está directamente relacionada con la energía de cada estado, pues  $E = k^2 \frac{h^2}{8ma^2}$ . Además, cada estado define un cubo de volumen unitario, cuyo vértice más alejado del origen tiene coordenadas  $(n_x, n_y, n_z)$ .



**Figura 6.24** Para  $N$  suficientemente grande, los estados ocupados con electrones quedan casi perfectamente englobados dentro de una esfera de radio  $k$ .

Despejando  $k$  de (6-116),

$$k = \frac{2a}{h} (2mE)^{1/2}$$

y sustituyéndola en (6-117), el número de electrones  $N(E)$  hasta la energía  $E$  es

$$N(E) = \frac{8\pi a^3}{3h^3} (2mE)^{3/2} \quad (6-118)$$

Como  $a^3$  es el volumen,  $V$ , del pedazo metálico

$$N(E) = \frac{8\pi V}{3h^3} (2mE)^{3/2} \quad (6-119)$$

**PROBLEMA 6.37** Despeje  $E$  de la ecuación (6-118) y encuentre su valor cuando  $N = 120$  electrones. Compare su resultado con el del ejemplo 6.28.

*Respuesta*  $E = 24 \frac{h^2}{8ma^2}$ . Este valor resulta menor al del ejemplo 6.28, pues 120 electrones no es aún un número suficientemente grande para hacer válida la aproximación de la figura 6.24, donde el número de estados (cubos de volumen unitario) se reemplazó por el volumen del octante de esfera de radio  $k$ . Conforme  $N$  crece, la ecuación (6-118) tiende a dar los resultados más cercanos a los correctos.

**Ejemplo 6.29** Obtenga el valor de  $E$  hasta el que se ocupan los estados de un cubo de potencial por  $2.54 \times 10^{22}$  electrones libres que existen en  $1 \text{ cm}^3$  de sodio.

*Solución* Cuando  $N(E)$  en (6-119) es el número total de electrones libres por centímetro cúbico,  $N_T$ , el valor de  $E$  se conoce como *energía de Fermi*,  $E_f$ , en honor del físico italiano Enrico Fermi (1901-1954). Despejando de (6-119):

$$E_f = \left( \frac{3N_T}{\pi} \right)^{2/3} \frac{h^2}{8m} \quad (6-120)$$

sustituyendo valores:

$$E_f = \left[ \frac{3(2.54 \times 10^{22} \text{ electrones/m}^3)}{3.1416} \right]^{2/3} \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})^2}{8(9.109 \times 10^{-31} \text{ kg})}$$

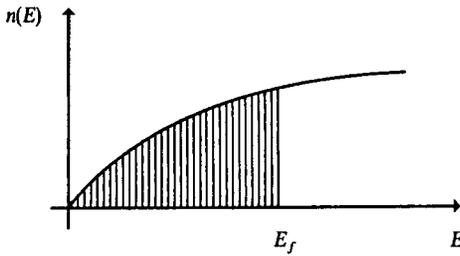
$$E_f = 5.05 \times 10^{-19} \text{ J} = 0.505 \text{ eV}$$

como  $1 \text{ eV} = 1.6021 \times 10^{-19} \text{ J}$ ,  $E_f = 3.15 \text{ eV}$ .

**La llamada densidad de estados electrónicos,  $n(E)$ , se define como**

$$n(E) = \frac{dN}{dE} \quad (6-121)$$

**$n(E)dE$  representa el número de estados electrónicos con energía entre  $E$  y  $E + dE$ .**



**Figura 6.25** Densidad de estados para electrones libres. Se ocuparía con electrones toda la zona rayada, hasta la energía de Fermi,  $E_f$ .

Derivando (6-119) con respecto a  $E$ , obtenemos

$$n(E) = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} E^{1/2} \tag{6-122}$$

Vemos que la densidad de estados para electrones libres es proporcional a la raíz cuadrada de la energía, lo que se esquematiza en la figura 6.25. Conforme aumenta la energía, existen más estados cuánticos por unidad de intervalo de energía, o sea,  $n(E)$  crece.

**PROBLEMA 6.38** Demuestre que el área bajo la curva de la densidad de estados entre  $E = 0$  y  $E = E_f$  resulta ser el número total de electrones por unidad de volumen.

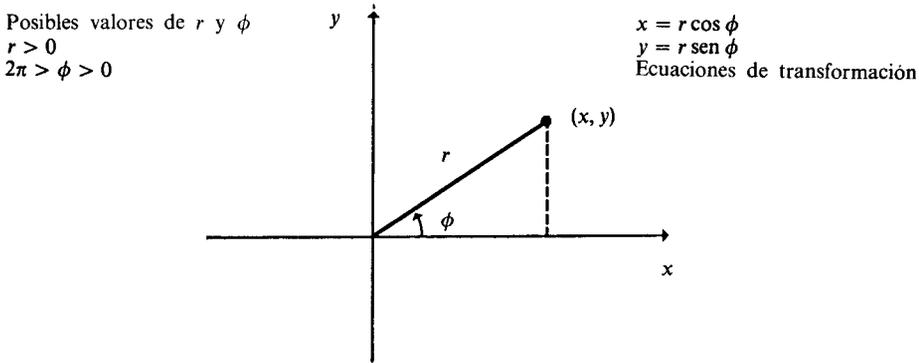
En la actualidad pueden medirse directamente las densidades de estados reales de los metales. De ello se sabe que este simple modelo proporciona resultados aceptables sólo para ciertos metales, como los alcalinos y los alcalino-térreos. En otros casos, como el de los metales de transición y las tierras raras, un modelo más elaborado permite un contraste razonable con la realidad. Teorías como la desarrollada en esta sección permiten dar explicación a las propiedades electrónicas de los metales, y para eso se han elaborado. Que nos sirva esto, por lo menos, para darnos cuenta de que, a partir de objetos modelo sumamente simplificados, puede representarse a los sistemas reales. Es decir, la caja de potencial no es una abstracción y nada más.

### 6.6.5 Partícula en un círculo de potencial

Este sistema consiste en una partícula que sólo puede desplazarse en un círculo de radio  $a$ . Como el movimiento ocurre en dos dimensiones, el operador hamiltoniano a emplear es

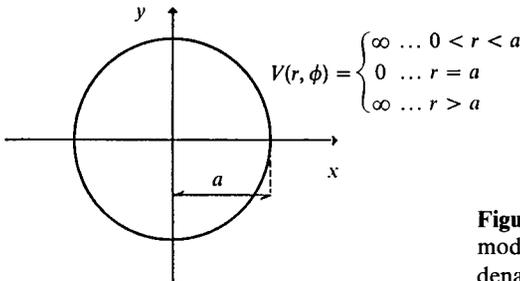
$$\hat{H} = -\frac{\hbar}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) + V(x, y) \tag{6-123}$$

La energía potencial,  $V(x, y)$ , sería cero para los puntos del plano a una distancia  $a$  del origen. Desde aquí es obvio que conviene emplear un sistema de coordenadas acordes con la geometría del problema: el de las coordenadas polares planas.



**Figura 6.26** Coordenadas polares. Un punto cualquiera del plano queda perfectamente determinado con la magnitud  $r$  y el ángulo  $\phi$  que forma con el eje  $x$ .

En este sistema de coordenadas, el valor de la energía potencial es fácilmente representable, como se infiere de la figura 6.27.



**Figura 6.27** Energía potencial para el objeto modelo. Nótese que sólo depende de la coordenada  $r$  y no depende del valor de  $\phi$ .

Como la partícula sólo puede encontrarse en  $r = a$ , la función de onda para  $r \neq a$  será cero. Para obtener el valor de  $\Psi$  en  $r = a$  habrá que resolver la ecuación de Schroedinger usando  $V = 0$ , lo cual sólo ocurre en los puntos  $(x, y)$  que cumplen  $x^2 + y^2 = a^2$ . Esta última condición habrá de ser vertida en el hamiltoniano (6-123). Ello se logra expresando a  $x$  e  $y$  como  $x = a \cos \phi$ ,  $y = a \sin \phi$  y sustituyendo las derivadas cartesianas por las correspondientes derivadas respecto a  $\phi$ , lo cual es realizable empleando la regla de la cadena para funciones de varias variables. No nos interesa aquí entrar en este detalle, así que solamente presentamos el hamiltoniano modificado, que resulta ser

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{1}{a^2} \frac{d^2}{d\phi^2} \right] \tag{6-124}$$

La ecuación de Schroedinger a resolver es, entonces,

$$-\frac{\hbar^2}{2ma^2} \frac{d^2\Psi}{d\phi^2} = E\Psi$$

la que mediante un rearrreglo simple expresaremos como

$$\frac{d^2\Psi}{d\phi^2} = -\frac{2ma^2E_r}{\hbar^2}\Psi \quad (6-125)$$

Efectuando en (6-125) la sustitución

$$M^2 = \frac{2ma^2E_r}{\hbar^2} \quad (6-126)$$

obtenemos

$$\boxed{\frac{d^2\Psi}{d\phi^2} = -M^2\Psi} \quad (6-127)$$

Esta última ecuación es enteramente similar a la (6-73) para la partícula libre. Así, en este caso tendremos, también, dos tipos de solución:

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= Ae^{iM\phi} \\ \Psi_2 &= Be^{-iM\phi} \end{aligned} \quad (6-128)$$

Aparentemente, en este problema no existen condiciones que considerar a la frontera. Sin embargo, en todo sistema donde está involucrado el valor de un ángulo debe considerarse que la función de onda sólo será univaluada (como se requiere de acuerdo con lo discutido en la sección 6.4.1, si toma el mismo valor en  $\phi$  y en  $\phi + 2\pi$  después de dar una vuelta completa), es decir,

$$\Psi(\phi) = \Psi(\phi + 2\pi) \quad (6-129)$$

Aplicando esta condición a la frontera para la primera de las funciones de (6-128), obtenemos

$$\begin{aligned} Ae^{iM\phi} &= Ae^{iM(\phi+2\pi)} \\ Ae^{iM\phi} &= Ae^{iM\phi} e^{2\pi iM} \end{aligned} \quad (6-130)$$

Es claro que la relación (6-130) será válida sólo si  $e^{2\pi iM} = 1$ . Ahora bien, de acuerdo a la relación de Euler para una exponencial compleja,

$$e^{2\pi iM} = \cos 2\pi M + i \operatorname{sen} 2\pi M$$

Esta última relación sólo valdrá la unidad ( $1 + 0i$ ) cuando su parte coseno valga 1 y su parte seno se anule, lo cual es cierto para valores enteros de  $M$ . Nuevamente, de acuerdo con la expresión (6-126), la cuantización de la energía ha vuelto a aparecer. Despejando la energía tenemos

$$E = \frac{M^2\hbar^2}{2ma^2}, \quad \text{con } M = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (6-131)$$

Es claro que, para valores de  $M$  diferentes de cero, existen niveles degenerados, cada uno para los signos positivos y negativos. En la figura 6.28 hemos

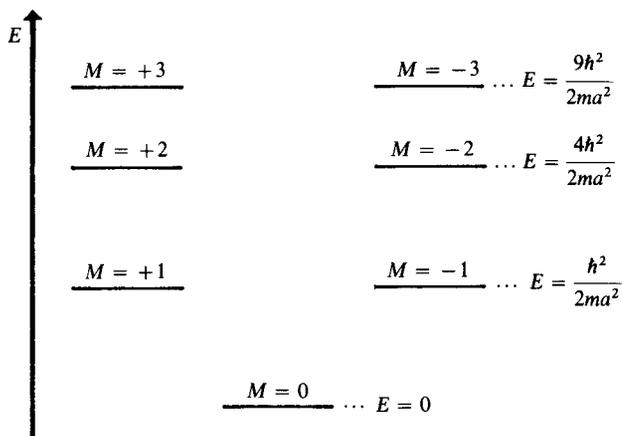


Figura 6.28 Espectro de energías para la partícula en el círculo de potencial.

diagramado los niveles de energía disponibles para la partícula en el círculo de potencial, para  $M = 0, \pm 1, \pm 2$  y  $\pm 3$ .

Respecto a la función de onda, dado que  $M$  puede tomar valores positivos o negativos simétricos, tan buena es  $\Psi_1$  como  $\Psi_2$ .

PROBLEMA 6.39 Demuestre, normalizando la función de onda, que para la partícula en el círculo de potencial, los posibles estados están descritos por

$$\Psi(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{iM\phi}, \quad \text{con } M = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \tag{6-132}$$

Cuando una partícula de masa  $m$  se mueve a determinada velocidad, su cantidad de movimiento es  $p_x = mv$ , y en mecánica cuántica, esta cantidad está asociada al operador  $\hat{p}_x = -i\hbar(d/dx)$ , de acuerdo a la ecuación (6-32). Ahora bien, cuando su movimiento es circular, como el caso que nos ocupa en esta sección, la partícula posee una cantidad de movimiento angular cuya magnitud es  $L = ap$ , donde  $a$  es el radio del círculo y  $p$  su cantidad de movimiento lineal. En mecánica cuántica, como se trató en la sección 6.3.2, a todas las variables dinámicas de un sistema pueden asociarse operadores. Para el caso del momento angular, el operador asociado es similar al de la cantidad de movimiento lineal, excepto que como ahora el movimiento es angular, se debe reemplazar la coordenada  $x$  por el ángulo  $\phi$ . Es decir, el operador mecánico-cuántico para el momento angular orbital es

$$\hat{L}_z = -i\hbar(d/d\phi) \tag{6-133}$$

Hemos colocado el subíndice  $z$  en el operador de momento angular, ya que la rotación de la partícula, al tener lugar sobre el plano  $xy$ , genera un momento angular dirigido sobre el eje  $Z$ ,  $L = L_z$ .

**Ejemplo 6.30** Demuestre que la función de onda (6-132) es propia del operador (6-133).

*Solución* Lo que deseamos demostrar es que

$$\hat{L}_z \Psi = L_z \Psi \tag{6-134}$$

Sustituyendo el operador y la función correspondientes,

$$\hat{L}_z \Psi = -i\hbar \frac{d}{d\phi} \left( \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{iM\phi} \right) = -i\hbar \frac{iM}{\sqrt{2\pi}} e^{iM\phi} = M\hbar \Psi$$

Con lo cual queda demostrado que (6-134) se satisface, siempre que

$$L_z = M\hbar, \text{ con } M = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \tag{6-135}$$

De este ejemplo resultan varias cosas ilustrativas. En primer lugar, la función del sistema es propia del operador momento angular, lo cual implica que los valores de éste están perfectamente determinados. Y en segundo término, los valores que puede adquirir dicho momento angular están cuantizados y valen un número entero de veces la constante de Planck sobre  $2\pi$ . Ya que  $M$  puede tomar valores positivos y negativos, este signo puede interpretarse como la dirección del movimiento orbital de la partícula, como puede observarse en el diagrama siguiente. Desde luego, cuando  $M = 0$ , la partícula tiene un momento angular nulo, según se desprende de (6-135) y, por eso, el primer estado no resulta degenerado, mientras que todos los demás sí, debido a las dos posibilidades de rotación señaladas.

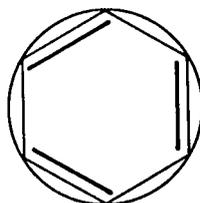


Nuevamente, un modelo tan simple puede conducirnos a aplicaciones de interés en la química. Para el benceno, el sistema de electrones  $\pi$  puede considerarse «como moviéndose» en un círculo de potencial. Ejemplificaremos a continuación el cálculo de la energía de absorción para el benceno.

**Ejemplo 6.31** Suponga que los seis electrones  $\pi$  del benceno se mueven en un círculo de potencial cuyo radio es igual a la longitud del enlace carbono-carbono ( $1.39 \text{ \AA}$ ), lo cual equivale a suponer que dicho círculo de potencial circunscribe a la molécula. Calcule la energía necesaria para excitar un electrón en el nivel más alto ocupado y compare este valor con el resultado experimental de  $49\,019 \text{ cm}^{-1}$ .

*Solución* Ocupando con una pareja de electrones los primeros tres estados en el círculo de potencial (véase Fig. 6.28) puede observarse que la energía mínima de absorción correspondería a una transición desde el nivel  $M = +1$  al  $M = \pm 2$ . Por tanto, empleando la ecuación (6-131), obtenemos

$$\Delta E = (4 - 1) \frac{h^2}{8a^2 \pi^2 m}$$



Sustituyendo valores:

$$\Delta E = \frac{3(6.62 \times 10^{-34} \text{ J-s})^2}{8(3.1416)^2(9.1 \times 10^{-31} \text{ kg})(1.39 \times 10^{-10} \text{ m})^2}$$

Después de hacer operaciones y expresar el resultado en cm,

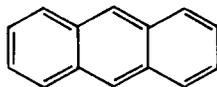
$$\Delta E = 49\,842 \text{ cm}^{-1}$$

El porcentaje de error respecto al resultado experimental es

$$\% \text{ error} = \left| \frac{49\,842 - 49\,019}{49\,019} \right| \times 100 = 1.68 \%$$

Como vemos, un modelo tan simple puede tener un carácter predictivo sorprendente, al menos para este caso.

PROBLEMA 6.40 El antraceno es un compuesto incoloro.



¿Qué podría predecir acerca del color del antraceno empleando el modelo del círculo de potencial con un radio  $a = 3.12 \text{ \AA}$ ? ¿Concuerda nuevamente este resultado con la observación experimental?

*Respuesta* El modelo predice ahora un color amarillo, en contra de lo observado.

**Ejemplo 6.32** Compare la energía de los seis electrones  $\pi$  del hexatrieno, calculada con la fórmula para la caja unidimensional, con la de los del benceno, esta última usando la ecuación para el círculo de potencial.

*Solución* Para el hexatrieno;  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ , emplearemos la ecuación (6-91) con  $a = 5$  ( $1.39 \text{ \AA}$ ), de lo que obtenemos, para los electrones en el estado caracterizado por  $n$ ,

$$E_n = (1.248 \times 10^{-19} \text{ J})n^2$$

Dos electrones ocupan el estado con  $n = 1$ , dos aquél con  $n = 2$  y los últimos dos el  $n = 3$ , así que la energía total es

$$E_{\text{C}_6\text{H}_8} = [2(1^2) + 2(2^2) + 2(3^2)](1.248 \times 10^{-19} \text{ J}) = 3.49 \text{ aJ}$$

Para el benceno, de la ecuación (6-131), con  $a = 1.39 \text{ \AA}$ ,

$$E_M = (3.16 \times 10^{-19} \text{ J})M^2$$

Los seis electrones en el benceno están repartidos como sigue: dos en el estado con  $M = 0$  y cuatro en aquellos con  $|M| = 1$ , así que la energía total es

$$E_{\text{C}_6\text{H}_6} = [2(0) + 4(1)](3.16 \times 10^{-19} \text{ J}) = 1.26 \text{ aJ}$$

Así, el resultado es que el benceno es más estable que el hexatrieno.

PROBLEMA 6.41 De la ecuación (6-131) para la energía de los estados de la partícula

en un círculo de potencial, el cambio que acompañaría a una transición del estado  $M + 1$  al estado  $M$  sería

$$\Delta E = \frac{(M + 1)^2 - M^2}{a^2} \frac{h^2}{8\pi^2 m} \quad (6-136)$$

Esta ecuación puede expresarse como el producto de dos factores. Uno depende de la característica de la transición y el radio del círculo,

$$D = \frac{(M + 1)^2 - M^2}{a^2}$$

y otro, de parámetros fijos, si la partícula es un electrón,

$$C = \frac{h^2}{8\pi^2 m} = 6.11 \times 10^{-39} \text{ J m}^2$$

Uno de los autores ha propuesto que dentro del factor  $D$  se sustituya  $a$  por un radio óptimo,  $r_{\text{op}}$ , de la forma

$$r_{\text{op}} = (2.0955 \times 10^{-10} \text{ m}) \sqrt{f} \quad (6-137)$$

donde  $f$  puede calcularse por consideraciones geométricas de cada molécula.

Para el antraceno  $f = 2$ , calcule la menor energía de transición para el antraceno siguiendo este modelo optimizado y compárelo con el valor experimental de  $26\,400 \text{ cm}^{-1}$  y el del problema 6.40.

*Respuesta*  $\Delta E = 24\,530 \text{ cm}^{-1}$ , presentándose un error del 7% respecto al valor experimental.

## 6.7 RESUMEN

Fue necesaria una propuesta audaz, como la de Louis de Broglie, para que se iniciara la «etapa de oro» de la teoría cuántica. La incorporación, en ecuaciones propias de las ondas, de la longitud de onda de De Broglie conduce a ecuaciones de onda para las partículas. Schroedinger sistematizó todo un cuerpo de teoría, la mecánica cuántica o mecánica ondulatoria, mediante la cual pueden estimarse los valores precisos o promedio de las variables dinámicas de los sistemas atómicos. La «nueva mecánica» introduce un concepto de movimiento esencialmente diferente al clásico, y, aunque predice con magnífica precisión el comportamiento real de las partículas, introduce para ello una buena dosis de matemática abstracta. Esto ha conducido a la existencia de diversas interpretaciones acerca del significado real de la mecánica cuántica. Mediante la resolución de la ecuación de Schroedinger para sistemas simples, pueden hacerse evidentes algunos de los pasajes oscuros del planteamiento abstracto de la teoría, así como la aparición de números cuánticos, la interpretación probabilística del cuadrado de la función de onda y las relaciones de incertidumbre.

**PROBLEMAS**

- 1 Una de las técnicas para el estudio de las estructuras cristalinas está basada en la *difracción de neutrones*. ¿Qué energía cinética deben tener los neutrones para que su longitud de onda asociada sea de 100 pm?
- 2 El microscopio electrónico es una herramienta que actualmente se utiliza en múltiples ramas de la ciencia. Investigue en qué consiste su funcionamiento y sus posibles usos.
- 3 ¿Cuál es la diferencia entre dispersión y difracción?
- 4 ¿Qué sucede en la figura 6.3 si no se cumple la ecuación (6-6)?
- 5 Demuestre que cualquier función  $\phi = f(x + vt) + g(x - vt)$  es una onda que satisface la ecuación (6-3).  $f$  y  $g$  son funciones arbitrarias que admiten ser derivadas.
- 6 Demuestre que la onda  $\Phi(x, t) = \Psi(x)T(t)$  es estacionaria cuando  $T(t) = e^{2\pi i \nu t}$  y que, por tanto, la ecuación (6-17) es un caso particular.
- 7 ¿Cuál de las siguientes funciones es «bien comportada»? Si alguna de ellas no lo es, indique la causa.
 

a) $\Psi = x^2$	c) $\Psi = e^{-x^2}$
b) $\Psi = \cos x$	d) $\Psi = 4 - x^2$
- 8 Demuestre que los operadores  $\hat{p}_x$  y  $\hat{x}$  no conmutan y que el conmutador, definido por  $[\hat{p}_x, \hat{x}] = \hat{p}_x \hat{x} - \hat{x} \hat{p}_x$ , es equivalente a multiplicar por  $-i\hbar$ .
- 9 Demuestre que los operadores  $\hat{A} = y \frac{d}{dy}$  y  $\hat{B} = y^2 \frac{d^2}{dy^2}$  conmutan.
- 10 Si dos operadores conmutan,  $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ , implica que poseen funciones propias comunes a ambos. Evalúe los siguientes operadores:
 

a) $[\hat{x}, \hat{p}_y]$
b) $[\hat{x}, \hat{p}_x^2]$
c) $[\hat{x}, \hat{V}(x)]$
- 11 La función  $f(x) = e^{2x}$  es propia de todos los operadores siguientes, excepto de uno de ellos. Indique cuál:
 

a) $(d^2/dx^2 + d/dx)$	d) $3(d^2/dx^2)$
b) $(d/dx)$	e) $(1 + d/dx)$
c) $4x(d/dx)$	
- 12 En el origen de coordenadas,
 

a) ¿Cuál es la probabilidad de encontrar una partícula?
b) ¿Cuál es la densidad de probabilidad de encontrar la misma partícula?
- 13 Los operadores hermitianos, definidos por la siguiente ecuación,

$$\int f^* \hat{A} g \, d\tau = \int g (\hat{A} f)^* \, d\tau \quad (f \text{ y } g \text{ son funciones arbitrarias})$$

son importantes en la mecánica cuántica, ya que sus valores propios son reales (siendo ésta una propiedad necesaria para que correspondan a los valores de variables dinámicas). Demuestre que los siguientes operadores son hermitianos.

- |                 |                |
|-----------------|----------------|
| a) $\hat{V}(x)$ | b) $\hat{p}_x$ |
|-----------------|----------------|

- 14 La componente en  $z$  del momento angular clásico está definida por  $L_z = xp_y - yp_x$ .
- Sustituyendo los operadores mecánico-cuánticos para el momento y la posición, obtenga el operador  $\hat{L}_z$ .
  - Verifique que la función  $f(x, y, z) = z$  es propia del operador  $\hat{L}_z$ .
- 15 Normalice las siguientes funciones:
- $\Psi(x) = Ax$ ,  $0 \leq x \leq 1$ .
  - $\Psi(x) = Axe^{-x^2/2}$  para todos los posibles valores de  $x$ .
- 16 De acuerdo con la ecuación (6-69), se tiene una relación de incertidumbre entre la energía y el tiempo al que el sistema tiene ese valor de energía. Considerando lo anterior, calcule:
- ¿Cuánto vale  $\Delta E$  para el estado basal de un átomo?
  - ¿Cuánto vale  $\Delta E$  para un estado excitado de un átomo, si el tiempo de vida de dicho estado es de  $10^{-8}$  s?
  - ¿Cuánto vale  $\Delta E$  para un estado excitado de un núcleo, si el tiempo de vida de ese estado es de  $10^{-14}$  s?
- 17 ¿Cuál será el ancho aproximado de la línea de emisión para el caso de los incisos b) y c) del problema anterior, si se considera que el fotón emitido en la transición atómica pertenece al visible y en la nuclear a los rayos  $\gamma$ ?
- 18 En el espectro de absorción del átomo de zinc se presentan dos líneas de longitud de onda de 2139 y 3076 Å, respectivamente, y para cada transición hay un tiempo de vida asociado de  $5 \times 10^{-8}$  y  $1 \times 10^{-5}$  s. ¿Cuál de las dos líneas será más intensa? (*Sugerencia:* Consulte Hochstrasser, R. M.)
- 19 Investigue cuál es la diferencia entre fluorescencia y fosforescencia. Asimismo, sus manifestaciones en el campo de la biología.
- 20 La interpretación de Copenhague sobre la mecánica cuántica da lugar a varias paradojas, siendo una de las más conocidas la del gato cuántico. Investigue en qué consiste dicha paradoja. (*Sugerencia:* Consulte Cumber, C. W. N.; De la Peña, L.; Cetto, A. M.; Gautreau, R., y Savin, W.)
- 21 «La desintegración radiactiva es un fenómeno que se explica considerando un ensamble de núcleos y bajo esta idea es posible asignarle leyes que describan su comportamiento, pero que no son aplicables para un núcleo aislado.» Comente el párrafo anterior en términos de las diferentes interpretaciones que se tienen de  $\Psi^2$ .
- 22 Para un electrón que se mueve en una caja de potencial unidimensional con longitud igual a 25 Å, con una pared infinita y la otra con una altura equivalente a un eV, ¿cuáles serán los valores de la energía para los cuatro estados ligados? (*Sugerencia:* Consulte Cumber, C. W. N.; Johnson, C. S.)
- 23 El efecto túnel se presenta únicamente como resultado del tratamiento mecánico-cuánticos de ciertos sistemas y es la explicación a varios fenómenos como son:
- El decaimiento radiactivo.
  - La oxidación de los metales.
  - La barrera vibracional en el amoníaco (a partir de la cual se ha definido al segundo como el tiempo necesario para que se den  $2.387 \times 10^{10}$  de tales oscilaciones).

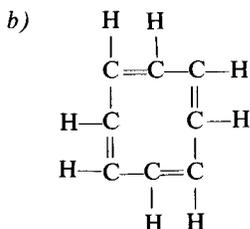
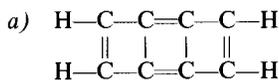
Investigue en qué consiste dicho fenómeno y cuál es la naturaleza de su explicación. (*Sugerencia:* Consulte Alonso, M., y Finn, E. J.)

- 24 Para la partícula en un cuadrado de potencial:
- ¿Cuál será la ecuación de la energía para el caso general  $a \neq b$ ?
  - ¿Cómo será la función de onda del sistema?
  - Demuestre que  $\Psi_{2,1} \neq \Psi_{1,2}$ , donde 1 y 2 son los valores de los números cuánticos.
  - Grafique los niveles de energía.
- 25 Se tiene una partícula en una caja bidimensional. La caja puede ser cuadrada o rectangular, cuyos valores de la energía en cada caso son, si tienen la misma área,

$$E_c = \frac{h^2}{32ma^2} [n_x^2 + n_y^2] \quad ; \quad E_R = \frac{h^2}{32ma^2} \left[ 2n_x^2 + \left(\frac{n_y}{2}\right)^2 \right]$$

Para el rectángulo, los lados son  $2a$  y  $a/2$ . Grafique el diagrama de correlación de los primeros cinco estados para un cuadrado que sufre una distorsión hasta convertirse en este rectángulo.

- 26 Para cinco electrones en una caja de potencial en dos dimensiones con  $a = 4 \text{ \AA}$ :
- Calcule la energía necesaria para la primera transición.
  - Si se distorsiona el cuadrado hasta un rectángulo de lados  $a = 2$  y  $b = 8 \text{ \AA}$ , ¿cuál de las dos cajas será más estable?
  - Para el caso de tres electrones, calcule aproximadamente de qué medidas debe ser el rectángulo para que tenga la misma energía que el cuadrado.
- 27 El ciclobutadieno es una molécula extraordinariamente inestable y se ha aislado únicamente cuando está unido a otras especies, como pueden ser átomos metálicos formando compuestos de tipo *sandwich*.
- Empleando los resultados del problema anterior, sugiera una explicación a este hecho.
  - Verifique si esta molécula es aromática.
  - ¿Cuál será su color?
- 28 ¿Cuál de las siguientes especies será más estable?

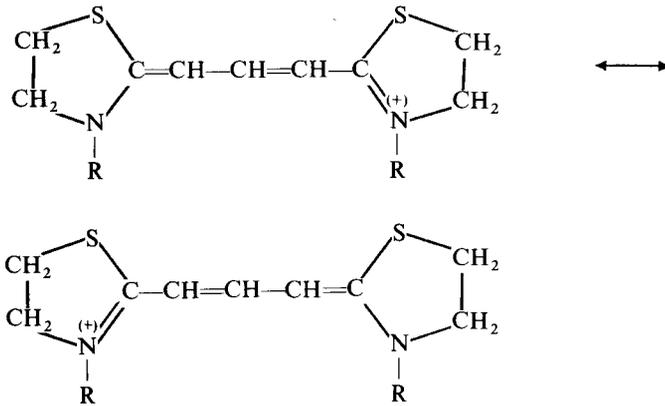


(Estamos aproximando la geometría del ciclooctatetraeno a la de un cuadrado únicamente para establecer una comparación con el  $\text{C}_8\text{H}_4$ , de geometría rectangular.)

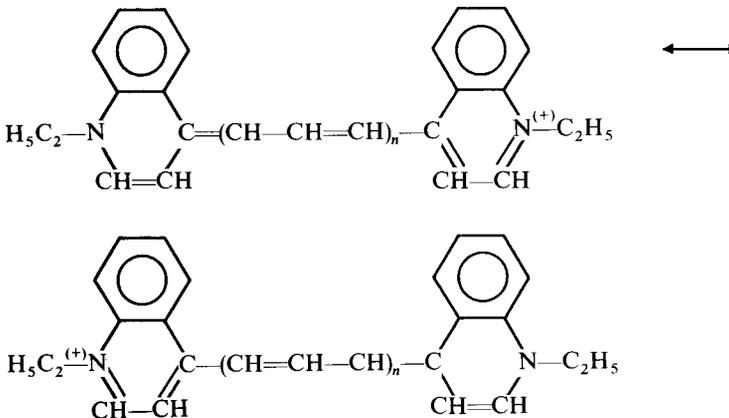
- 29 Calcule la diferencia de energía entre los dos primeros niveles para un electrón que se mueve en un cubo de potencial, el cual tiene 1 cm de longitud por lado, y compare su resultado con el obtenido en el ejemplo 6.27.

30 Uno de los investigadores que desarrolló la teoría del orbital molecular de los electrones libres (FEMOL), basada en la caja y el círculo de potencial, fue H. Kuhn, quien sugirió que para modelar una molécula conjugada lineal se considerara extender la longitud de la cadena en dos enlaces (uno en cada extremo), sugerencia que posteriormente fue explicada teóricamente por Ruedenberg y Scherr y gracias a la cual se «ajustan» mejor los valores predichos por la teoría con los experimentales. Empleando esta sugerencia, calcule el color de las siguientes moléculas (el N contribuye con dos electrones  $\pi$ , el  $N^+$  y cada C en el sistema conjugado con uno):

a)



b)



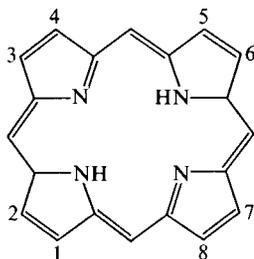
31 El cálculo de la densidad electrónica total  $Q(x)$  para una molécula modelada a través de una caja de potencial unidimensional se realiza empleando la ecuación siguiente:

$$Q(x) = -e \sum_n N_n \Psi_n^2(x)$$

donde  $N_n$  es el número de electrones en el nivel  $n$ . De esta manera, por ejemplo para el hexatrieno con los tres primeros niveles de energía ocupados, se tiene:

$$Q(x) = -2e \left[ \frac{2}{a} \operatorname{sen}^2 \frac{\pi}{a} x + \frac{2}{a} \operatorname{sen}^2 \frac{2\pi}{a} x + \frac{2}{a} \operatorname{sen}^2 \frac{3\pi}{a} x \right]$$

- a) Grafique  $Q(x)$  contra  $a$  identificando la densidad de carga sobre cada átomo de carbono.
  - b) ¿Sobre qué enlaces ( $C_1-C_2$ ,  $C_2-C_3$ ,  $C_3-C_4$ ) la densidad de carga es máxima?
  - c) ¿El modelo representa, en términos de deslocalización electrónica, adecuadamente a la molécula?
- 32 La conversión del cis al trans hexatrieno, por rotación sobre el enlace  $C_3-C_4$ , estará favorecida si se excita ópticamente un electrón del último nivel ocupado al primero desocupado. Explique este hecho empleando la densidad electrónica total  $Q(x)$  del problema anterior.
- 33 Una mejor aproximación para representar al ciclooctatetraeno ( $C_8H_8$ ) puede ser la del círculo de potencial. Empleándola, prediga:
- a) Basándose en su diagrama de energía, si la molécula es paramagnética o diamagnética.
  - b) Si cumple la regla de Hückel sobre aromaticidad. De no ser así, ¿cuál de los posibles iones será el más estable?
- 34 Las porfirinas son un grupo importante de productos naturales (se encuentran, por ejemplo, en la clorofila y vitamina  $B_{12}$ ) y tienen la estructura siguiente:



No obstante, hay 22 átomos participantes en el sistema conjugado, y cuatro de éstos (3, 4, 7, 8) pueden ser fácilmente eliminados por hidrogenación. Empleando como modelo para este anillo el círculo de potencial y considerando únicamente 18 electrones  $\pi$ , ¿cuál será el color de la porfirina? (Sugerencia: Una forma de estimar el radio se encuentra en Simpson, W. T., *J. Chem. Phys.*, 1949, 17, 1218.)

- 35 Si se representa a un electrón de un átomo metálico «unidimensional» a través de una caja de potencial unidimensional de longitud  $a$ :
- a) ¿Cuál será la ganancia de energía si unimos cuatro de estos átomos en una cadena de longitud  $4a$ ?
  - b) El resultado del inciso anterior, ¿podría utilizarse como un modelo para explicar el enlace metálico?
- 36 La energía de Fermi para el cobre es cercana a 7 eV. Con este único dato, estime la densidad del cobre.
- 37 ¿Qué relación existe entre la energía de Fermi y la función trabajo?

## BIBLIOGRAFIA

- Acosta, V.; Cowan, C. L., y Graham, B. J., *Essentials of Modern Physics*, Nueva York, Harper and Row, 1973.
- Alonso, M., y Finn, E. J., *Fundamental University Physics*, Reading, Massachusetts, Addison-Wesley, vol. III, 1967.
- Ballentine, L. E., «Einstein Interpretation of Quantum Mechanics», *Am. J. Phys.*, 1972, 40, 1763.
- «The Statistical Interpretation of Quantum Mechanics», *Rev. Modern Phys.*, 1970, 42, 358.
- Barnes, D. G., «Quantum Mechanics in a Course Required for all Freshmen», *J. Chem. Ed.*, 1974, 51, 396.
- Berry, R. S., «Atomic Orbitals», *J. Chem. Ed.*, 1966, 43, 283.
- Bohr, N., «Can Quantum-mechanical Description of Physical Reality be Considered Complete?», *Phys. Rev.*, 1935, 48, 696.
- Brillouin, L., «La información y la incertidumbre en la ciencia», *Colección Problemas Científicos y Filosóficos*, México, UNAM, 1969, 33.
- Bromberg, J. P., *Physical Chemistry*, Boston, Allyn and Bacon, 1980.
- Bronowski, J., *El ascenso del hombre*, México, Fondo Educativo Interamericano, 1979.
- Buch, T., «Quantum Mechanics as a Model», *Am. J. Phys.*, 1966, 34, 653.
- Bunge, M., *Teoría y realidad*, Barcelona, Ariel, 1972.
- Bunge, M. (editor), *Quantum Theory and Reality*, Berlín, Springer-Verlag, 1967.
- Castañón, F.; Laín, L.; Sánchez Rayo, M. N., y Torre, A., «Does quantum mechanics apply to one or many particles?», *J. Chem. Ed.*, 1983, 60, 377.
- Castellan, G. W., *Fisicoquímica*, México, Fondo Educativo Interamericano, 1974.
- Castro, E. A., y Fernández, F. N., «The particle in the one-dimensional champagne bottle revisited», *J. Chem. Ed.*, 1983, 60, 378.
- Condon, E. U., «Sixty Years of Quantum Physics», *Phys. Today*, octubre 1962, 37.
- Cosser, R. C., «Illustrating the problem described by Heisenberg's uncertainty principle», *J. Chem. Ed.*, 1982, 59, 757.
- Cumper, C. W. N., *Wave Mechanics for Chemists*, Londres, Heiverman, 1966.
- De la Peña, L., *Introducción a la mecánica cuántica*, México, CECSA, 1979.
- De la Peña, L., y Cetto, A. M., «De gatos cuánticos y amigos metacuánticos», *Rev. Mex. Fis.*, 1973, 22, E 43.
- «Clásicas paradojas por ortodoxos cuánticos: los teoremas de EPR y de Bell», *Rev. Mex. Fis.*, 1974, 23, E 39.
- D'Espagnat, B., «Teoría cuántica y realidad», *Investigación y Ciencia*, enero 1980, 80.
- DeWitt, B. S., «Quantum Mechanics and Reality», *Phys. Today*, septiembre 1970, 30.
- Einstein, A., e Infeld, L., *La física, aventura del pensamiento*, Buenos Aires, Ed. Losada, cuarta edición, 1950.
- Einstein, A.; Podolsky, B., y Rosen, N., «Can Quantum-mechanical Description of Physical Reality be Considered Complete?», *Phys. Rev.*, 1935, 47, 777.
- Ellison, F. O., y Hollingsworth, C. A., «The Probability Equals Zero Problem in Quantum Mechanics», *J. Chem. Ed.*, 1976, 53, 767.
- Freundlich, Y., «In Defense of Copenhagenism», *Stud. Hist. Phil. Sci.*, 1978, 9, 151.
- Gautreau, R., y Savin, W., *Modern Physics*, Nueva York, McGraw Hill, 1978.
- Hall, R. B., «Controversies in Physics. Copenhagen Revisited», *Phys. Educ.*, 1978, 13, 337.
- Hanna, M. W., *Quantum Mechanics in Chemistry*, Nueva York, W. A. Benjamin, 1966.

- Heilbronner, E., y Bock, H., *The HMO Model and its Applications*, Nueva York, John Wiley, 1976, vol. I.
- Heisenberg, W., *Physics and Philosophy. The Revolution in Modern Science*, Nueva York, Harper and Row, 1958.
- Hochstrasser, R. M., *Behavior of Electrons in Atoms*, Nueva York, W. A. Benjamin, 1964.
- Hofstadter, D. R., «Metamagical Themas. Pitfalls of Uncertainty Principle and Paradoxes of Quantum Mechanics», *Sci. Am.*, julio 1981, 10.
- Jammer, M., «La paradoja Einstein-Podolsky-Rosen», *Ciencia y Desarrollo*, 1983, 53, 32.
- Jinks, K. M., «A Particle in a Chemical Bond», *J. Chem. Ed.*, 1975, 52, 312.
- Johnson, C. S., y Pedersen, L. G., *Problems and Solutions in Quantum Chemistry*, Reading, Massachusetts, Addison-Wesley, 1974.
- Jönsson, C.; Brand, T. D., y Hirschi, S., «Electron Diffraction at Multiple Slits», *Am. J. Phys.*, 1974, 42, 4.
- Julián, M. M., «Eamon de Valera, Erwin Schroedinger and the Dublin Institute for advanced studies», *J. Chem. Ed.*, 1983, 60, 199.
- Karapetians, M. J., y Drakin, S. I., *La estructura de la sustancia*, Moscú, MIR, 1974.
- Landau, L., y Lifshitz, E., «Curso abreviado de física teórica», Moscú, MIR, *Mecánica Cuántica*, 1974, parte I, cap. 1.
- Landé, A., «La mecánica cuántica y el sentido común», *Endeavour*, 1956, 15, 61.
- La Paglia, S. R., *Introductory Quantum Chemistry*, Nueva York, Harper and Row, 1971.
- Laurita, W., «Demonstration of the Uncertainty Principle», *J. Chem. Ed.*, 1968, 45, 461.
- Ludwig, G. (editor), *Wave Mechanics*, Oxford, Pergamon Press, 1968.
- Matthew, J. A. D., «Erwin Schroedinger 1887-1961», *Phys. Educ.*, 1975, 10, 357.
- Maybury, R. H., «The Language of Quantum Mechanics», *J. Chem. Ed.*, 1962, 39, 367.
- McWeeny, R., *Coulson's Valence*, Oxford, Oxford University Press, 1979.
- Medicus, H. A., «Fifty Years of Matter Waves», *Phys. Today*, febrero 1974, 38.
- Mezbacher, E., *Quantum Mechanics*, Tokio, Wiley, 1970.
- Moore, J. W.; Davies, W. J., y Collins, R. W., *Chemistry*, Nueva York, McGraw Hill, 1978. (Traducido al español por la misma editorial.)
- Morrison, R. T., y Boyd, R. N., *Organic Chemistry*, Boston, Allyn and Bacon, 1983. (Traducido al español por Fondo Educativo Interamericano, 1985.)
- Morwich, J. J., «What is the Electron Really?», *J. Chem. Ed.*, 1978, 55, 662.
- Mott, N., «On Teaching Quantum Phenomena», *Contemporary Physics*, agosto 1964, 404.
- Muha, G. M., «On the momentum of a particle in a box», *J. Chem. Ed.*, 1984, 61, 414.
- Omelianovski, M. E., «Problemas filosóficos de la mecánica cuántica», México, UNAM, *Colección Problemas Filosóficos y Científicos*, 1960, 24.
- Peckham, G. D., «Illustrating the Heisenberg uncertainty principle», *J. Chem. Ed.*, 1984, 61, 868.
- Pentz, M. J., *The Open University*, Panamá, McGraw Hill Latinoamericana, 1974, Unidad 29. Teoría cuántica.
- Pilar, F. L., *Elementary Quantum Chemistry*, Nueva York, McGraw Hill, 1968.
- Pimentel, G. C., y Spratley, R. D., *Chemical Bonding Clarified through Quantum Mechanics*, San Francisco, Holden Day, 1969.
- Rogers, D. W., «Symmetry and Degeneracy», *J. Chem. Ed.*, 1972, 49, 501.
- Schreiber, H. O., y Spencer, J. N., «Contour Functions for the Particle in a 3-D Box», *J. Chem. Ed.*, 1971, 48, 185.
- Semat, H., y Albright, J. R., *Introduction to Atomic and Molecular Physics*, Nueva York, Holt, Rinehart and Winston, 1972.

- Sheehan, W. F.**, «Wave functions in one dimension», *J. Chem. Ed.*, 1983, 60, 50.
- Stevens, B.**, *Atomic Structure and Valency*, Londres, Chapman and Hall, Science Paper Book, 1969.
- Teixeira-Dias, J. J. C.**, «How to Teach the postulates of quantum mechanics without enigma», *J. Chem. Ed.*, 1983, 60, 963.
- Van der Waerden, B. L. (editor)**, *Sources of Quantum Mechanics*, Nueva York, Dover, 1967.
- Weidner, R. T.**, y **Sells, R. L.**, *Elementary Modern Physics*, Boston, Allyn and Bacon, 1968.
- Weisskopf, V. F.**, «Letter to the Editor on D'Espagnat Article», *Sci. Am.*, 1980, 242 (5), 8.
- Willmott, J. C.**, *Física atómica*, México, Limusa, 1980.