3.10 Propiedades generales de la ecuación de Schrödinger para una partícula (Clase 4)

- La función de onda solución debe estar definida y ser contínua en todo el espacio, en virtud de lo que representa una amplitud de probabilidad . Dicha propiedad debe mantenerse aún si el potencial $U(\mathbf{r})$ *tiene superficies de discontinuidad finita, es decir en dichas superficies tanto la función como la derivada deben ser continuas,* pues con el gradiente se construye la densidad de corriente de probabilidad. Las derivadas dejan de ser continuas si mas allá de de cierta superficie, $U \to \infty$ porque no podrá haber flujo de probabilidad a una región tal y podriamos pasar de un valor diferente de cero a cero del gradiente.

- Como la energía total es $E = T + U$ y como en un estado cualquiera será $\overline{E} = \overline{T} + \overline{U}$ *debe ser* $\psi(q) = 0$ *donde* $U(q) \to \infty$ *pues allí* $\overline{T} < 0$ *para una energía finita,* lo cual es absurdo, pues $\hat{T}$ coincide con el Hamiltoniano de una partícula libre que tiene autovalores todos positivos y asi el valor medio. En la frontera S de la región donde el potencial se hace infinito, la continuidad implica $\psi(S) = 0$. En este caso las derivadas suelen sufrir discontinuidades finitas.

- Si $U(q) > U_{min} \Rightarrow \bar{U} > U_{min} \Rightarrow \bar{E} = \bar{T} + \bar{U} > U_{min} \Rightarrow E_n > U_{min}$ ya que las desigualdades son válidas para cualquier estado (en particular un autoestado de energía), o sea *el espectro de energía está acotado.*

- El espectro de energía puede ser discreto o continuo. Cuando el espectro es discreto se cumple $\int dq\psi_n\psi_{n'} = \delta_{nn'}$ significa que cuando $n = n'$ la norma de los estados es finita y como la integral de $|\psi_n|^2$debe converger, *la función de onda debería caer a cero con rapidéz suficiente en el* ∞*, o sea la probabilidad de que las coordenadas tomen valores en el* ∞ *es cero y por lo tanto el sistema tendrá un movimiento retringido a una región finita lo que se suele llamar estado ligado*.

- En el caso del *espectro continuo* la integral de $|\psi_\nu|^2$es divergente, lo que significa que hay siempre contribuciones en el ∞ lo cual puede verse si le restamos $\int dq|\psi_\nu|^2 - \int_V dq|\psi_\nu|^2$ seguirá dando ∞ o sea siempre hay probabilidad de encontrar a las partículas en el ∞ y *el movimiento no será restringido.*

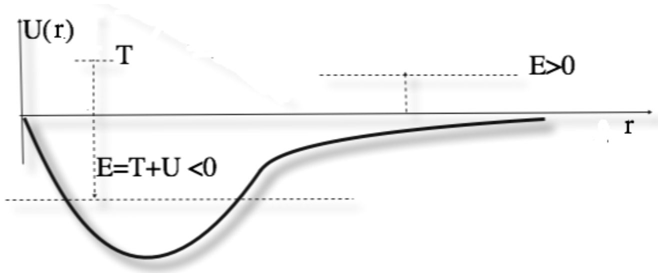

Figura 2: Potencial central que va a cero en el infinito

- Supongamos tener un potencial que cumple $U \to 0, x, y, z \to 0, \infty$ y para fijar ideas supongamos un campo central como muestra la figura. *Cuando* $E < 0$ *el estado debe ser ligado y restringido a una región del espacio y con espectro discreto*. Esto es asi porque los estados de espectro continuo tienen que extenderse al ∞ y allí el potencial es cero y la energía es casi puramente cinética y por lo tanto positiva y continua.

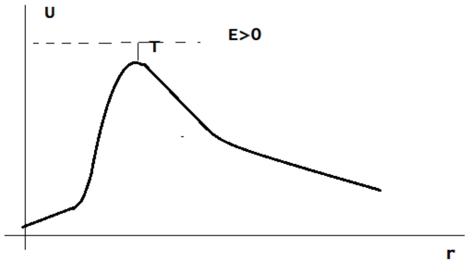

Figura 3: U>0 en todo el espacio

- Es importante también mencionar el caso cuando la partícula se encuentra en una región donde $E < U (T < 0)$, *donde allí* $|\psi|^2$ *debe tender a cero rápidamente* en una distancia finita. Aqui hay otra diferencia esencial con la mecánica clásica, pues allí tendriamos una energía cinética negativa lo que es absurdo y la partícula no podría estar allí de ningun modo. En cuántica los valores propios de la energía cinética son también positivos, pero no llegamos a una contradicción dado que en el proceso de medición la partícula que es localizada en un punto del espacio es afectada de tal manera que deja de poseer una energía cinética determinada.

- Si $U(\mathbf{r}) > 0$ en todo el espacio y tendiendo a cero en el infinito como se muestra en la siguiente figura para un campo central, como $U_{min} = 0 \Rightarrow E_n > 0$ y ya hemos discutido que *es un espectro continuo porque en el infinito la energía es casi puramente cinética continua y positiva, tendremos entonces un movimiento no restringido*.

- Finalmente si consideramos la ecuación de Schrödinger con un potencial real que no depende explicitamente del tiempo y no es un campo magnético (dependiente de las velocidades)

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r},t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\mathbf{r},t) + U(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r},t). \tag{54}$$

notemos que si la conjugamos y cambiamos $t \longleftrightarrow -t$ se obtiene

$$i\hbar \frac{\partial \Psi^*(\mathbf{r},t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi^*(\mathbf{r},t) + U(\mathbf{r})\Psi^*(\mathbf{r},t). \tag{55}$$

que es la versión cuántica de la invariancia frente a inversión temporal. Esta invariancia en las ecuaciones ya estaba en mecánica clásica. Sin embargo debemos recordar que *en mecánica cuántica el proceso de medida introduce cierta irreversibilidad* porque su papel frente al pasado y futuro no coinciden. Con relación al pasado podemos verificar la evolución de un sistema previamente preparado completo midiendo lo que predice la ecuación de Schrödinger en cuanto a la probabilidad de los resultados. Pero este estado medido será afectado por la medición dando lugar a la preparación de un nuevo estado.

- Un nivel de energía se denomina *degenerado* cuando existen estados distintos que poseen la misma energía, estos estados se diferencian porque toman valores diferentes de otra magnitud física.

3.11 Propiedades generales de la función de onda en una dimensión

Supongamos que una partícula sólo se mueve en una dimensión caracterizada por la coordenada x ya sabemos que los autoestados de energía (cuando tenemos potenciales independientes del tiempo) podrán separase en una forma$\Psi(x,t) = \psi(x)e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$ llamados estados estacionarios y que la parte espacial satisface

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \quad [E - U(x)]\psi(x) \quad = 0, \tag{56}$$

que corresponde a un caso particular del problema de Sturm-Liouville, cuyas soluciones reales (sólo para una dimensión), finitas, continuas y derivables son las que en general interesan en la mecánica cuántica, o si la pensamos como una ecuación de autovalores

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + U(x)\right)\psi(x) \quad = E\psi(x) \quad , \tag{57}$$

imponiendo la continuidad de $\psi(x)\forall x$ y la continuidad de $\psi'(x)\forall x$ donde U es finito.
Vamos a suponer que $lim_{x\to\pm\infty}U(x) \equiv U(\pm\infty)$ finitos y en general diferentes de cero. Tomemos a $U(+\infty) \equiv 0, U(-\infty) \equiv U_0$

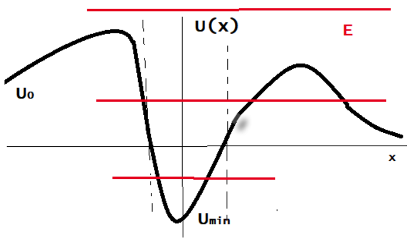

Figura 4: Potencial general

1) $U_{min} < E < 0$: El espectro es discreto como sabemos y corresponde al caso en que la partícula no puede escapar al infinito y esto nos indica, como lo muestra la figura, que el potencial debe presentar un mínimo negativo.
En este caso puede demostrarse que *ningún nivel es degenerado* pues si suponemos lo contrario, es decir que tenemos ψ_1, ψ_2 que satisfacen (56) se cumplirá que

$$\frac{d^2\psi_1}{dx^2}/\psi_1 = -\frac{2m}{\hbar^2} \quad [E - U(x)] \quad = \frac{d^2\psi_2}{dx^2}/\psi_2,$$

que si integramos nos conduce a

$$\psi_1'\psi_2 - \psi_1\psi_2' \quad = \quad cte$$

pero como las fuciones de onda representan estados ligados deben ir a cero en el infinito tendremos $\psi_1'\psi_2 - \psi_1\psi_2' \to 0$ si $x \to \infty \Rightarrow cte = 0$ y se cumple que $\psi_1 \propto \psi_2$ es decir basicamente son la misma función de onda con lo que no puede ser un nivel degenerado.

2) $0 < E < U_0$ que es el caso intermedio de la figura , tendremos espectro continuo y escapando la partícula hacia $x \to +\infty$. Para analizar este intervalo suponemos que cuando $x \to +\infty, U \to 0$ lo despreciamos en la ecuación (56) quedando (las soluciones se obtienen analizando la ecuación caracteristica $\psi(x) = e^{rx}, r^2 + 2m/\hbar^2(E-U) = 0$)

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \quad E\psi(x) \quad = 0,$$

que tiene soluciones reales $\psi(x) = Acos(kx + \delta)$ siendo $k = p/\hbar = \sqrt{2mE}/\hbar$ y entonces esto nos dá la forma asintótica para $x \to +\infty$. Ahora como $x \to -\infty, U \to U_0$ la ecuación nos queda

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} - \frac{2m}{\hbar^2} \quad \underbrace{[U_0 - E]}_{>0}\psi(x) \quad = 0,$$

que tiene solución $\psi(x) = Be^{\kappa x}, \kappa = \sqrt{2m(U_0 - E)}/\hbar$, donde la otra solución posible$\psi(x) = Be^{-\kappa x}$ se desecha porque diverge cuando $x \to -\infty$. O sea esta forma asintótica indica $\psi(x) \to 0, \ x \to -\infty$, o sea la función de onda se amortigua cuando entramos en la región $E < U$. Esto también será cierto en otros lugares donde se cumpla dicha condición.

3) $E > U_0$ el espectro es continuo y el movimiento infinito hacia ambos sentidos. Ahora la ecuación a resolver es

$$\begin{aligned} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}E\psi(x) &= 0, x \to +\infty \\ \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U_0)\psi(x) &= 0, x \to -\infty \end{aligned}$$

siendo su solución $\psi(x) = A_1e^{ikx} + A_2e^{-ikx}$, compuesta por una partícula que se mueve hacia la derecha y otra a la izquierda que tienen igual energía pero impulsos opuestos y por esto todos los niveles de energía serán doblemente degenerados $e^{\pm i\kappa x}$. Notemos que $\kappa = E, E - U_0$ según el caso.

4) *Teorema de los nodos o ceros:* si el potencial es acotado, la $n+1$-ésima auto-función del espectro discreto se anula n veces. No daremos una demostración completa pero la esbozaremos. Primero consideramos las ecuación en la forma

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \quad [\epsilon - V(x)]\psi(x) \quad = 0, \ \epsilon = \frac{2m}{\hbar^2}E, \ V = \frac{2m}{\hbar^2}U,$$

donde ϵ, V tienen dimensión de l^{-2}(observemos que la función de onda es adimensional y tenemos la derivada segunda). Se comienzan por ordenar los valores de las energías del discreto como:

$$\epsilon_1 \quad < \epsilon_2 < \epsilon_3 < ... \quad 0$$

y tomemos la ecuación para los dos energías consecutivas $\epsilon_{3,4}$ y multipliquemos a la primera por ψ_4 y a la 2da por ψ_3 y restando obtendremos

$$
\begin{aligned}
\psi_4(x)\psi_3''(x) + [\epsilon_3 - V(x)]\,\psi_4(x)\psi_3(x) &= 0 \\
&- \\
\psi_3(x)\psi_4''(x) + [\epsilon_4 - V(x)]\,\psi_3(x)\psi_4(x) &= 0 \\
\psi_4(x)\psi_3''(x) - \psi_3(x)\psi_4''(x) &= (\epsilon_4 - \epsilon_3)\,\psi_3(x)\psi_4(x),
\end{aligned}
$$

ahora integrando por partes en (a, b) donde $\psi_3(a) = \psi_3(b) = 0$ (suponemos son los dos nodos consecutivos de ψ_3) obtendremos

$$
\begin{aligned}
\psi_4\psi_3' - \psi_3\psi_4' \,|_a^b &= \underbrace{(\epsilon_4 - \epsilon_3)}_{>0} \underbrace{\int_a^b \psi_3(x)\psi_4(x)dx}_{\delta_{34}N_3 > 0} > 0 \\
\psi_4(b)\psi_3'(b) - \psi_4(a)\psi_3'(a) - \psi_3(b)\psi_4'(b) + \psi_3(a)\psi_4'(a) &> 0.
\end{aligned}
$$

Ahora si $\psi_3(x) \gtrless 0$ en (a, b) entonces $\psi_3'(a) \gtrless 0, \psi_3'(b) \lessgtr 0$ con lo que si suponemos que ψ_4 no tiene nodos en (a, b) sería $\psi_4(x) \gtrless 0$ en (a, b) y entonces $\psi_4'(a) \gtrless 0, \psi_4'(b) \lessgtr 0$ y todas las combinaciones posibles daría negativo del lado izquierdo los cual es absurdo, que resulta de suponer que ψ_4 no cambia de signo, y entonces debera haber un nodo en (a, b) . Tengo que $(-\infty, \infty)$ queda dividida en tres regiones $(-\infty, a)(a, b)(b, \infty)$ donde podriamos repetir el razonamiento anterior y nos daría finalmente tres nodos para ψ_4. Por lo tanto si suponemos que si ψ_n tiene $n-1$ nodos tendremos $n+1$ regiones y siguiendo el mismo procedimiento podemos demostrar que ψ_{n+1} tiene n nodos. Si demostré para $n = 4$ y suponiendo válido para n lo demostramos para $n + 1$ estó será valido para todo el espetro discreto de indice natural por el principio de inducción completa.

5) Otro punto importante es analizar la *paridad de una función de onda.* Supongamos que se cumple que $U(x) = U(-x)$ es decir el potencial es simétrico respecto al origen. Si $\psi(x)$ es solución de la ec. de Schrödinger y hacemos el cambio $x \to -x$ como tenemos derivada segunda y $\frac{d^2}{dx^2}$ que no cambia, y potencial simétrico esto indica que $\psi(-x)$ también es solución con lo que debería ser $\psi(x) = cte\psi(-x)$ y si ahora hacemos nuevamente este cambio en la ecuación resultaría que $\psi(x) = cte\psi(-x) = cte^2\psi(x)$ de donde tendriamos que $cte = \pm 1$ o sea los estados estacionarios de una energía dada pueden ser pares o impares. Según la propiedad de oscilación mencionada para los estados ligados, en estado fundamental de energía E_0 no hay ceros, y entonces no debe anularse en el origen. Si fuera impar $\psi(0) = -\psi(0) = 0$ y por lo tanto *debe tener una función par.*