

3 Ecuación de Schrödinger (Clase 2)

Sabemos que debido al principio de superposición la función de onda debe satisfacer una ecuación de evolución lineal pero no cual o cómo es? Tratemos de repasar lo que conocemos de la mecánica clásica y dado que está debe ser un límite de la cuántica bajo ciertas condiciones y veamos si podemos responder esta pregunta.

3.1 Ecuación de Hamilton-Jacobi

Vamos a repasar algunos conceptos de mecánica clásica que nos servirán para estudiar su conexión con la mecánica cuántica. Recordemos la definición de acción

$$S = \int_{t_1}^{t_2} \mathcal{L}(q(t), \dot{q}(t), t) dt, \quad (12)$$

donde $q = q_1, \dots, q_N$ son las coordenadas generalizadas del sistema. La trayectoria real del sistema $q(t)$ entre $Q_1 = q(t_1)$ y $Q_2 = q(t_2)$ fijos es aquella, entre todas las posibles que unen ambos puntos, que minimiza a S y puede ser una familia de trayectorias que cambien de acuerdo con la otra condición inicial $\dot{q}(t_1)$. Otro punto de vista sería considerar a S evaluada a lo largo de una trayectoria real, y ver como cambia al cambiar Q_2 , dejando fijo a Q_1 . Supongamos por simplicidad 1 grado de libertad y que pasamos de una trayectoria $q(t)$ a $q(t) + \delta q(t)$ vecina (variación), la acción cambia $\delta S = \int_{t_1}^{t_2} [\partial \mathcal{L} / \partial q \delta q(t) + \partial \mathcal{L} / \partial \dot{q} \times d\delta q(t)/dt]$ que después de una integración por partes luce (para N grados de libertad) como

$$\delta S = \left[\sum_i \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} \delta q_i \right]_{t_1}^{t_2} + \int_{t_1}^{t_2} \sum_i \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i} - \frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} \right) \delta q_i dt, \quad (13)$$

donde $\delta q(t_{1,2}) = 0$. La trayectoria en el tiempo $q(t)$ seguida por el sistema es aquella que anula el integrando y llegamos a las ecuaciones de Euler-Lagrange. Ahora si $q(t)$ es una trayectoria posible entonces satisface las ecuaciones de Euler-Lagrange y se anula el integrando del 2do término, si queremos considerar a la acción como una función de la posición final, estudiamos como varia cambiando distintas posiciones finales $q(t_2 \equiv t)$ en el mismo t , dejando fijo $q(t_1)$. Si ahora elegimos $\delta q(t_1) = 0$ e identificamos a $\delta q(t_2 = t) \equiv \delta q$, y que como sabemos el impulso generalizado es $\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}} = p$, permitiendo tener ahora varios grados de libertad tendremos el cambio de la acción con la posición final en un dado tiempo t

$$\delta S = \sum_i p_i \delta q_i \equiv \sum_i (\partial S / \partial q_i) \delta q_i \Rightarrow \partial S / \partial q_i = p_i \quad (14)$$

del mismo modo podemos ver cuanto cambia S si considero que mi sistema pasa por un mismo Q_2 pero en diferentes tiempos t cuando parte de un punto fijo Q_1 , o sea dependencia explicita de S con t , entonces como $(S(q(t), t))$

$$\begin{aligned} \mathcal{L} = dS/dt &= \partial S / \partial t + \sum_i (\partial S / \partial q_i) (dq_i / dt) = \partial S / \partial t + \sum_i p_i \dot{q}_i \\ &\Rightarrow \partial S / \partial t = \mathcal{L} - \sum_i p_i \dot{q}_i = -\mathcal{H} \\ &\Rightarrow dS = \sum_i p_i dq_i - \mathcal{H} dt \Rightarrow S = \int_{t_1}^{t_2} \left(\sum_i p_i dq_i - \mathcal{H} dt \right). \end{aligned} \quad (15)$$

Ahora mediante un proceso de variación podemos pasar a las ecuaciones de Hamilton $\dot{q}_i = \partial \mathcal{H} / \partial p_i$, $\dot{p}_i = -\partial \mathcal{H} / \partial q_i$. Veamos una tercera versión de las ecuaciones de movimiento, de $\partial S / \partial t + \mathcal{H} = 0$ y del hecho que $\mathcal{H} = \mathcal{H}(q, p = \partial S / \partial q)$ tendremos

$$\partial S/\partial t + \mathcal{H}(q_i, \partial S/\partial q_i) = 0 \quad (16)$$

que es la ecuación de Hamilton-Jacobi, donde se puede obtenerse $S(q_i, t, \alpha_i)$, y como la Eq.(16) es de 1er orden tendremos N constantes arbitrarias α_i ahora si además nos dieran $\partial S/\partial \alpha_i = \beta_i (i = 1, \dots, N)$ podríamos obtener de este sistema de N ecuaciones $q_i(t)$ y así $\partial S(q_i, t)/\partial q_i = p_i(t)$. No olvidemos que para describir el movimiento del sistema necesitamos $2N$ condiciones iniciales podríamos pensar en este caso que son α_i, β_i .

3.2 Óptica Geométrica

Recordemos la función que representa en campo eléctrico de una onda plana

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 e^{i\psi}, \quad \psi = \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \alpha$$

(podría ser también el campo \mathbf{B}), donde para cada tiempo $\psi = cte$ es un plano (llamado plano de fase) y por lo tanto la dirección de propagación es constante para cada punto del \mathbf{r} de dicho plano, pues es el vector normal del plano. La longitud de onda es la distancia entre dos planos de fase para que ψ en un tiempo dado cambie en 2π o sea $\Delta\psi = (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \lambda \mathbf{k} - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) = 2\pi \Rightarrow \lambda = 2\pi/k$ sea que en esos dos planos la onda valdrá lo mismo. De igual manera la frecuencia angular se define como $\omega = 2\pi/T$ siendo T el tiempo que debe transcurrir en un plano de fase dado para que la fase cambie en 2π y sea se vuelvan a repetir los valores que teníamos en un dado t , o sea $\Delta\psi = \omega(t + T) - \omega t = 2\pi$. Sabemos que cuando una onda plana llega a una rendija de ancho d formará una figura de difracción o sólo una imagen geométrica dependiendo de si $\lambda \geq d$ o $\lambda \ll d$. Lo cierto es que cuando se forma una figura de difracción ya no tenemos la expresión de onda plana llegando a la pantalla. *Por ésto, decimos que la óptica geométrica donde las imágenes se forman por rayos es un límite de la óptica ondulatoria cuando $\lambda \rightarrow 0$.*

Este razonamiento puede llevarse a formas más generales de ondas electromagnéticas, ya que en una región pequeña del espacio podrían ser consideradas planas (ej. en un punto de una onda esférica) pero resulta más simple con ondas planas.

Ahora queremos conectar a la fase ψ llamada *eikonal* con la acción de la mecánica clásica. Notemos que para una onda arbitraria

$$E_k = E_{0k} e^{-i\psi(\mathbf{r}, t)}, \quad \psi \equiv \frac{2\pi}{\lambda} \phi(\mathbf{r}, t)$$

(es grande cuando $\lambda \rightarrow 0$ para un punto del espacio-tiempo, suponiendo que ϕ se mantiene finito como sucede en una onda plana donde vale $\phi = \hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{r} - \frac{\omega}{k} t$, y en la ecuación de onda (para E_{0k} lentamente variable y casi uniforme)

$$\partial^2 E_k / \partial x_\mu \partial x^\mu = i E_k \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_\mu \partial x^\mu} - E_k \frac{\partial \psi}{\partial x_\mu} \frac{\partial \psi}{\partial x^\mu} = 0$$

tiramos el término de orden ψ frente al de ψ^2 , nos queda la ecuación que cumple la eikonal en la óptica geométrica

$$\frac{\partial \psi}{\partial x_\mu} \frac{\partial \psi}{\partial x^\mu} = \left(\frac{\partial \psi}{c \partial t} \right)^2 - (\nabla \psi)^2 = 0 \quad (17)$$

porque ésta ecuación sólo se cumplirá por ejemplo para una onda plana para todo punto espacio-tiempo cuando en particular

$$\psi = \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \alpha \mathbf{E}(\mathbf{r}, t),$$

la cuál será valida siempre y cuando la onda no sea difractada o afectada por ningun obstáculo.

Por otro lado puede verse que $\hat{\mathbf{k}} = \frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{r}}$, $c = -\frac{\partial \phi}{\partial t}$ y recordando lo visto para la ecuación de Hamilton-Jacobi para una partícula donde $\mathbf{p} = \frac{\partial S}{\partial \mathbf{r}}$, $\mathcal{H} = -\frac{\partial S}{\partial t}$ por analogía sería que $p\hat{\mathbf{k}}$ cumple el mismo papel que el impulso de la partícula y $E = cp$ su función de Hamilton verificandose la relación $p = E/c$. Por lo tanto es clara la *identificación* $\phi \sim S \Rightarrow \psi \sim \frac{S}{\lambda}$ para una onda plana y una partícula libre.

3.3 El límite clásico y la ecuación de Schrödinger

La mecánica cuántica tiene como límite a la clásica. Sabemos que en mecánica cuántica cambiamos el concepto de evolución temporal de la posición de la partícula $\mathbf{r}(t)$ por función de onda de la partícula $\psi(\mathbf{r}, t)$ que evoluciona en el tiempo y nos da la amplitud de probabilidad de medir la posición de la partícula. Algo parecido sucede en la relación entre la óptica geométrica y la óptica ondulatoria donde vimos que la primera es un límite de la 2da si $\lambda \rightarrow 0$. Podríamos pensar que en el límite clásico una partícula está representada por una función de onda $\psi = Ae^{i\xi}$ con A lentamente variable e identificar a $\xi \equiv S/\hbar$ ya que será grande como en el caso de la óptica geométrica pero ahora si $\hbar \rightarrow 0$. De esta manera asumimos que para el

límite cuasiclásico la función de onda toma la forma $\psi = Ae^{iS/\hbar}$ donde S es la acción.

El vinculo con el movimiento clásico lo vamos a hacer cuando estudiemos la evolución de lo que llamaremos un paquete de ondas de longitud finita. Podemos ver intuitivamente que como $\hbar = 1.054 \times 10^{-37}$ Joule.seg, realmente cuando consideramos a su valor despreciable estamos en el caso clásico. Veamos diferentes ejemplos de orden de magnitud:

- Según la hipótesis de de Broglie le asociamos a una partícula una onda de $\lambda = h/p$ donde claramente para $p = cte$, $h \rightarrow 0 \Rightarrow \lambda \rightarrow 0$. Por ejemplo para una partícula de polvo de diametro $1\mu = 10^{-6}m$ y masa $10^{-15}kg$ moviendose a una velocidad $1mm/seg$ tendremos una onda de de Broglie asociada de $\lambda \sim 7 \times 10^{-16}m$ que es completamente despreciable frente al tamaño de la partícula y por lo tanto podrá ser descripta clásicamente.
- Un neutrón de masa $m_n = 1.67 \times 10^{-27}kg$ moviendose en un baño térmico (teoría cinética) a $T = 300^0K$ de energía $p^2/2m_n = (3/2)kT$ donde $k = 1.38 \times 10^{-23}J/seg$ tiene una $\lambda = 1.4 \times 10^{-10}m = 1.4A^0$ que es la distancia interatómica en un cristal, y al incidir sobre él producirá difracción de neutrones.
- Un electrón acelerado por una diferencia de potencial V ganará una energía cinética $E_c = p^2/2m_e = eV$ donde metiendo los datos para la carga y masa obtendremos $\lambda \sim (12.3/\sqrt{V})A^0$ donde para diferencias de potencial del orde de 100volt obtenemos lonitudes de onda comparables con la distancia interatómica en un cristal y tendremos difracción de electrones. Para aceleradores de partículas donde $V \sim 1GeV$ debemos usar la expresión relativista de le energía $E = \sqrt{c^2p^2 + m_e^2c^4} = eV \rightarrow \lambda = hc/\sqrt{E^2 - m_e^2c^4} \sim 1.2 \times 10^{-15}m = 1.2fm$ que es del tamaño del núcleo y de los nucleones, entonces la difracción no será importante pero si aparecerán otros efectos.

Ahora veamos como obtener la ecuación que determina la evolución de la función de onda. Dijimos que la función de onda en cierto instante no sólo determina las propiedades del sistema sino también el comportamiento futuro. Esto implica que debemos conocer $\psi(q, t)$ y que $\partial\psi(q, t)/\partial t$ debe quedar definido por $\psi(q, t)$, además deben tener una relación lineal para respetar el principio de superposición. Supongamos

$$i\frac{\partial\psi}{\partial t} = \hat{L}\psi \quad (18)$$

donde \hat{L} es un operador lineal a determinar. Si asumimos que la función de onda en el límite cuasiclásico es $\psi = Ae^{iS/\hbar}$ obtendremos al calcular la derivada

$$\frac{\partial\psi}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} \frac{\partial S}{\partial t} \psi = \frac{i}{\hbar} (-)\mathcal{H}\psi \Rightarrow i\frac{\partial\psi}{\partial t} = \frac{1}{\hbar} \mathcal{H}\psi, \quad (19)$$

donde usamos (16) para ver que el operador buscado en el límite cuasiclásico corresponde al Hamiltoniano dividido \hbar . De esta manera definimos un "operador" Hamiltoniano tal que

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi, \quad (20)$$

donde si conocemos el Hamiltoniano del sistema físico dado, entonces pueden calcularse las funciones de onda.

Igualmente aún sin conocer su forma podemos ver que el operador Hamiltoniano cumple con una propiedad importante. Si derivamos

$$\frac{d}{dt} \int \Psi^* \Psi dq = \int \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \Psi dq + \int \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} dq = 0,$$

ya que $q \neq f(t)$ pues son variables independientes y la integral sólo puede depender de t , y la probabilidad de encontrar una partícula en alguna parte no puede en mecánica no relativista depender del tiempo (no puede ser aniquilada), si ahora usamos la ec.(20) y la definición de operador conjugado obtendremos

$$\begin{aligned} \int \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \Psi dq + \int \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} dq &= \\ &= i/\hbar \left[\int \Psi \hat{H}^* \Psi^* dq - \int \Psi^* \hat{H} \Psi dq \right] \\ &= i/\hbar \left[\int \Psi^* \hat{H}^{*t} \Psi dq - \int \Psi^* \hat{H} \Psi dq \right] \\ &= i/\hbar \int \Psi^* \left[\hat{H}^{*t} - \hat{H} \right] \Psi dq \quad \forall \Psi \Rightarrow \hat{H}^{*t} = \hat{H}, \end{aligned} \quad (21)$$

es decir el Hamiltoniano debe ser hermítico $\hat{H}^\dagger = \hat{H}$.

3.4 Determinando el operador Hamiltoniano

Para ver que forma tiene el Hamiltoniano tenemos que revisar algunos conceptos ya definidos para la mecánica clásica pero ahora dentro de la mecánica cuántica, como ser los principios de conservación ya que de allí se pudo definir el Hamiltoniano para una partícula libre y para sistemas de muchas partículas.

Comencemos definiendo la *variación temporal de una magnitud*. No podemos definirla igual que en mecánica clásica como el límite de un cociente incremental, ya que si en un tiempo t medimos un dado valor en $t + \Delta t$ no sabemos que valor tendrá ya que la medición afectó al sistema. Definiremos la variación temporal de otra manera usando los valores medios de una magnitud y diremos que $d\lambda/dt$ es la magnitud tal que $\overline{d\lambda/dt} = d\bar{\lambda}/dt$ o sea el valor medio de la derivada de f es la derivada del valor medio de f . Así usando (20) y la hermiticidad del hamiltoniano obtenemos

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{\lambda}}{dt} &= d/dt \left[\int \Psi^* \hat{\lambda} \Psi dq \right] = \int \Psi^* \frac{\partial \hat{\lambda}}{\partial t} \Psi dq + \int \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \hat{\lambda} \Psi dq + \int \Psi^* \hat{\lambda} \frac{\partial \Psi}{\partial t} dq \\ &= \int \Psi^* \left[\frac{\partial \hat{\lambda}}{\partial t} + i/\hbar \hat{H} \hat{\lambda} - i/\hbar \hat{\lambda} \hat{H} \right] \Psi dq, \end{aligned} \quad (22)$$

$$\Rightarrow \widehat{d\lambda/dt} = \frac{\partial \hat{\lambda}}{\partial t} + i/\hbar \hat{H} \hat{\lambda} - i/\hbar \hat{\lambda} \hat{H} = \frac{\partial \hat{\lambda}}{\partial t} + i/\hbar [\hat{H}, \hat{\lambda}] \quad (23)$$

donde hemos usado la definición de valor medio para una magnitud física cualquiera en mecánica cuántica. Las magnitudes para las cuales $\hat{\lambda}$ no dependen explícitamente del tiempo $\frac{\partial \hat{\lambda}}{\partial t} = 0$ y que conmutan con el operador Hamiltoniano se

dicen conservativas. Ya veremos que propiedades cumplen los valores propios de una magnitud así.

Para el caso particular en que el sistema no se encuentra en un campo externo variable en el tiempo su Hamiltoniano no puede depender al tiempo explícitamente pues todos los instantes para una medición sobre el sistema son equivalentes así

$$\widehat{dH/dt} = \frac{\partial \hat{H}}{\partial t} + i/\hbar[\hat{H}, \hat{H}] = 0$$

y por lo tanto si llamamos energía a la magnitud física asociada a \hat{H} tendremos $\frac{dE}{dt} = 0$ y tenemos el principio de conservación de la energía, mas aún si

$$\begin{aligned} \hat{H}\Psi_n &= E_n\Psi_n, \\ i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi_n &= \hat{H}\Psi_n = E_n\Psi_n \Rightarrow \Psi_n(q, t) = e^{-(i/\hbar)E_nt}\psi_n(q) \\ \hat{H}e^{-(i/\hbar)E_nt}\psi_n(q) &= E_n e^{-(i/\hbar)E_nt}\psi_n(q) \Rightarrow \hat{H}\psi_n(q, t) = E_n\psi_n(q, t) \end{aligned}$$

notemos que

$$\text{si en } t = 0, \hat{H}\psi_n = E_n\psi_n \Rightarrow \hat{H}\Psi_n(q, 0) = E_n\Psi_n(q, 0) \text{ entonces en } t \text{ se cumple } \hat{H}\Psi_n(q, t) = E_n\Psi_n(q, t),$$

con lo que el estado en tiempo t tiene la misma energía. Estos estados con energía determinada se denominan *estados estacionarios*.

Notemos que la probabilidad de medir coordenadas de un estado estacionario es independiente del tiempo como tampoco los valores medios de cualquier magnitud física que se mida sobre ellos

$$|\Psi_n(q, t)|^2 = |\psi_n(q)|^2, \quad \bar{\lambda} = \int \Psi_n^*(q, t)\hat{\lambda}\Psi_n(q, t)dq = \int \psi_n^*(q, 0)\hat{\lambda}\psi_n(q, 0)dq$$

siempre y cuando $\hat{\lambda} \neq \hat{\lambda}(t)$.

Cuando un estado cualquiera se desarrolla en estados estacionarios en tiempo t que en cuántica es sólo un parámetro no un observable, tendremos

$$\Psi(q, t) = \sum_n c_n\Psi_n(q, t) = \sum_n c_n e^{-(i/\hbar)E_nt}\psi_n(q) = \sum_n c_n(t)\psi_n(q) \quad (24)$$

y siendo $|c_n|^2$ la probabilidad de medir sobre dicho estado la energía E_n , queda perfectamente definido $c_n(t) = c_n(0)e^{-(i/\hbar)E_nt}$. Finalmente notemos que cuando tenemos una magnitud conservativa su operador conmuta con el Hamiltoniano y por lo mencionado previamente a la eq.(11), puede medirse simultáneamente con la energía.

Ahora analizamos otro principio de conservación como lo es el del impulso total de un sistema. Si un sistema de partículas no se encuentra en un campo externo, las posiciones como un todo del sistema deben ser todas equivalentes suponiendo la homogeneidad del espacio y una translación como un todo del sistema debe dejar invariante al Hamiltoniano del sistema. Definamos el efecto de una translación infinitesimal $\delta\mathbf{r}$ sobre la función de onda del sistema mediante un desarrollo en serie

$$\psi(\mathbf{r}_1 + \delta\mathbf{r}, \mathbf{r}_2 + \delta\mathbf{r}, \dots) = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) + \left[\sum_i \nabla_i \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) \right] \cdot \delta\mathbf{r} + \dots \approx \left(1 + \sum_i \delta\mathbf{r} \cdot \nabla_i \right) \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots)$$

y podríamos considerar al operador $\hat{\lambda} = 1 + \sum_i \delta \mathbf{r} \cdot \nabla_i$ como *el que genera una translación infinitesimal*. Si suponemos que dicha translación no afecta al Hamiltoniano entonces

$$\text{si } \hat{H}\psi_n = E_n\psi_n \text{ también deberá cumplirse que } \hat{H}(\hat{\lambda}\psi_n) = E_n(\hat{\lambda}\psi_n) = \hat{\lambda}E_n\psi_n = \hat{\lambda}(\hat{H}\psi_n)$$

y como podemos desarrollar cualquier estado en autoestados de energía deberá valer $\hat{H}\hat{\lambda}\Psi = \hat{\lambda}\hat{H}\Psi \Rightarrow \hat{H}\hat{\lambda} = \hat{\lambda}\hat{H} \Rightarrow [\hat{\lambda}, \hat{H}] = 0$, es decir debe conmutar con el hamiltoniano. Esto implica que

$$[\sum_i \nabla_i, \hat{H}] = 0,$$

ya que $\delta \mathbf{r}$ es constante y conmuta con el Hamiltoniano. Además puede verse que el operador

$$\hat{P} = cte \sum_{i=1}^N \nabla_i,$$

no depende explícitamente del tiempo con lo que la magnitud física que le corresponde se conservará y la llamamos impulso total del sistema y a cada $\hat{\mathbf{p}} = cte \nabla$ el impulso individual de cada partícula. Si recordamos el límite cuasiclásico para la función de onda de una partícula $\psi = Ae^{iS/\hbar}$ tendremos

$$\hat{\mathbf{p}}\psi = cte \frac{i}{\hbar} Ae^{iS/\hbar} \nabla S = cte \frac{i}{\hbar} (\nabla S) \psi,$$

y como de la mecánica clásica (ver ec.(14)) $\nabla S = \mathbf{p}$ deberá ser $cte \frac{i}{\hbar} = 1 \Rightarrow cte = -i\hbar$ para que ψ tenga un impulso definido. Así, concluimos que el operador que en mecánica cuántica corresponde al impulso de una partícula es

$$\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \nabla = -i\hbar (\partial/\partial x, \partial/\partial y, \partial/\partial z)$$

Veamos que propiedades tiene este operador

- Es hermítico pues para cualquier par de funciones ψ, ϕ se cumple con cada componente $\hat{\mathbf{p}}$ (tomemos la x como ejemplo)

$$\int \phi(\mathbf{r}) \hat{\mathbf{p}}_x \psi(\mathbf{r}) dx = -i\hbar \int \phi \partial/\partial x \psi dx = -i\hbar \lim_{\epsilon \rightarrow \infty} \phi(x) \psi(x)|_{-\epsilon}^{\epsilon} + i\hbar \int \psi \partial/\partial x \phi dx = \int \psi \hat{\mathbf{p}}_x^* \phi dx,$$

o sea $\hat{\mathbf{p}}_x = (\hat{\mathbf{p}}_x^t)^*$ es hermítico. Si $\phi \equiv \chi^*$ tendremos

$$\begin{aligned} \int \chi^*(\mathbf{r}) \hat{\mathbf{p}}_x \psi(\mathbf{r}) dx &= -i\hbar \int \phi^* \partial/\partial x \psi dx = -i\hbar \lim_{\epsilon \rightarrow \infty} \chi(x)^* \psi(x)|_{-\epsilon}^{\epsilon} + i\hbar \int \psi \partial/\partial x \chi^* dx = \int \psi \hat{\mathbf{p}}_x^* \chi^* dx \\ &= \int \psi (\hat{\mathbf{p}}_x \chi)^* dx = \int (\psi(\mathbf{r})^* \hat{\mathbf{p}}_x \chi(\mathbf{r}))^* dx \end{aligned} \quad (25)$$

donde hemos supuesto que las funciones de onda van a cero en el infinito. Este resultado no cambiaría si hubiera hecho la integral en $d^3r = dx dy dz$ en vez dx ya que la integración por partes se hace sólo sobre la derivada de x , y además se podría repetir sobre las otras componentes del impulso.

- Como la derivación sobre variables diferentes es una operación conmutativa esto implica que $[\hat{p}_i, \hat{p}_j] = 0, i \neq j = x, y, z$ es decir las *diferentes componentes del operador impulso conmutan* y podemos definir simultaneamente todas las componentes del impulso de una partícula.

Las funciones propias deberian obtenerse de

$$\hat{\mathbf{p}}\psi(\mathbf{r}) = -i\hbar\nabla\psi(\mathbf{r}) = \mathbf{p}\psi(\mathbf{r}) \Rightarrow \psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = Ne^{-i/\hbar\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}$$

con \mathbf{p} continuo cumple esta condición.

Dado que $|\psi(\mathbf{r})|^2 = N^2 = cte$ no es de cuadrado integrable no podemos normalizar con la condición usual (ya analizaremos la próxima clase en detalle), con lo que se adopta la condición para espectros de autovalores continuos que veremos luego en más detalle y para éste caso la ortogonalidad es

$$\int \psi_{\mathbf{p}}^* \psi_{\mathbf{p}'} d^3r = \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}'),$$

y así usando la transformada de Fourier de la delta y el cambio de variables $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}'/\hbar$, tendremos

$$(1/2\pi)^{3/2} \int e^{i(\mathbf{p}-\mathbf{p}')\cdot\mathbf{r}} d^3r = \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}') \Rightarrow N = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}},$$

y por lo tanto

$$\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{-i/\hbar\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}$$

son las autofunciones del impulso de una partícula.

Así, cualquier función de onda puede desarrollarse en autofunciones del impulso

$$\psi(\mathbf{r}) = \int a(\mathbf{p})\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})d^3p, \text{ con } a(\mathbf{p}) = \int \psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})^*\psi(\mathbf{r})d^3r.$$

Finalmente ahora podemos determinar ya el operador Hamiltoniano de una partícula libre. Ya hemos visto que como no hay campos externos se deben conservar tanto la energía como el impulso y ambas magnitudes deben existir simultaneamente. Ya que los autovalores del impulso determinan en forma completa la función de onda de la partícula, los autovalores de la energía sólo pueden depender de \mathbf{p} a través de su módulo debido a la isotropía del espacio, esto condujo en mecánica clásica a la dependencia $E(\mathbf{p}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}$ y entonces

$$E(\mathbf{p}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \Rightarrow \hat{H} = \frac{1}{2m}(\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2) = \frac{1}{2m}\hat{\mathbf{p}}^2 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2,$$

será el operador Hamiltoniano que permitirá que $\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}e^{-i/\hbar\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}$ sea autofunción a la vez de impulso y energía.

Para una sistema de partículas $\hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{1}{m_i} \nabla_i^2$. Cuando las partículas están en interacción mutua o en un campo externo tenemos que agregar al Hamiltoniano un término que de cuentas de ésto y por analogía con la mecánica clásica la introducimos con una función potencial que depende de las coordenadas de las partículas y que cuando pasamos al límite cuasiclásico debe coincidir con la función energía potencial clásica, así el operador Hamiltoniano quedará

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{1}{m_i} \nabla_i^2 + U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots), \quad (26)$$

donde el operador de energía potencial actúa sobre la función de onda por simple multiplicación.

Finalmente para el caso de una partícula en un campo externo la ecuación de Schrödinger será

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}, t) + U(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, t). \quad (27)$$

Para el caso particular $U \neq f(t)$ los estados estacionarios $\Psi_n(\mathbf{r}, t) = e^{-(i/\hbar)E_n t} \psi_n(\mathbf{r})$ se obtienen resolviendo la ecuación de autovalores independiente del tiempo

$$\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) + (E - U(\mathbf{r})) \psi(\mathbf{r}) = 0. \quad (28)$$

Cuando la partícula está libre ($U = 0$) las autofunciones también lo deben ser del impulso $\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{-i/\hbar \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}$ por todo lo dicho anteriormente y como $\frac{1}{2m} \hat{\mathbf{p}}^2 \psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = E \psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \Rightarrow \Psi(\mathbf{r}, t) = A e^{-(i/\hbar)Et + i/\hbar \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} \equiv A e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}$, $E = p^2/2m$, que es una onda plana armónica de frecuencia $\omega = E/\hbar$ y longitud de onda $\lambda = 2\pi/k = 2\pi\hbar/p = h/p$, que es la longitud de onda de De Broglie. Así, el espectro energético de una partícula que se mueve libremente es continuo con $E \in (0, \infty)$ y con *degeneración infinita*, es decir existen infinitos diferentes estados con un mismo $p = \sqrt{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}$ dado pero componentes de impulso diferentes. Estos son llamados degenerados.

Finalmente veamos como se puede llegar de la ecuación cuántica de Schrödinger a la clásica de Hamilton-Jacobi. Si usamos la función de onda en su límite cuasiclásico

$$\psi = A e^{i/\hbar S}, \quad A = A(\mathbf{r}, t), \quad S = S(\mathbf{r}, t) \quad \text{en} \quad i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + U$$

$$\begin{aligned} \cancel{e^{i/\hbar S}} i\hbar \partial A / \partial t - \cancel{e^{i/\hbar S}} A \partial S / \partial t &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla e^{i/\hbar S} [\nabla A + A i/\hbar \nabla S] = \\ &- \frac{\hbar^2}{2m} \cancel{e^{i/\hbar S}} [2i/\hbar \nabla S \cdot \nabla A + \nabla^2 A + A (i/\hbar)^2 (\nabla S)^2 + \cancel{i/\hbar \nabla A \cdot \nabla S} + i/\hbar A (\nabla^2 S)] \\ &+ U A \cancel{e^{i/\hbar S}} \end{aligned}$$

$$i\hbar \partial A / \partial t - A \partial S / \partial t - A/2m (\nabla S)^2 + \frac{i\hbar}{2m} A (\nabla^2 S) + \frac{i\hbar}{m} \nabla S \cdot \nabla A + \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 A - U A = 0$$

y tomando la parte real obtenemos

$$\partial S / \partial t + 1/2m (\nabla S)^2 + U - \frac{\hbar^2}{2mA} \nabla^2 A = 0 \quad (29)$$

donde si $\hbar^2 \approx 0$ se obtiene la ecuación de Hamilton-Jacobi $\partial S / \partial t + 1/2m (\nabla S)^2 + U = \partial S / \partial t + \mathcal{H}(\mathbf{r}, \nabla S) = 0$, lo que indica que $\hbar \rightarrow 0$ la mecánica clásica es válida a orden \hbar y no a orden \hbar^0 .