

Estados estacionarios. La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo.

En este apartado vamos a aplicar el método de separación de variables a la ecuación de Schrödinger para obtener otra ecuación casi tan importante como la ecuación de Schrödinger, como es la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo.

Vamos a considerar una solución particular para la ecuación de Schrödinger de la siguiente forma:

$$\psi(\vec{r}, t) = T(t)\varphi(\vec{r})$$

Introduciendo esta solución en la ecuación de Schrödinger queda:

$$i\hbar\varphi(\vec{r})\frac{dT(t)}{dt} = -\frac{\hbar^2}{2m}T(t)\nabla^2\varphi(\vec{r}) + V(\vec{r})T(t)\varphi(\vec{r})$$

donde hemos supuesto que el potencial no depende del tiempo. Podemos reordenar la ecuación anterior de la siguiente forma:

$$i\hbar\frac{1}{T(t)}\frac{dT(t)}{dt} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\nabla^2\varphi(\vec{r})}{\varphi(\vec{r})} + V(\vec{r})$$

Vemos que el término de la izquierda depende única y exclusivamente del tiempo mientras que el término de la derecha depende exclusivamente de las coordenadas espaciales, por tanto, si se verifica la igualdad para cualquier instante t y en cualquier punto del espacio \vec{r} , los dos términos de la igualdad deben ser igual a una constante que notaremos por E . De modo que nos quedan las siguientes dos ecuaciones:

$$\begin{aligned}i\hbar\frac{dT(t)}{dt} &= ET(t) \\ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\varphi(\vec{r}) + V(\vec{r})\varphi(\vec{r}) &= E\varphi(\vec{r})\end{aligned}$$

La ecuación para la función temporal $T(t)$ se resuelve fácilmente y queda:

$$T(t) = T_0e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$$

donde T_0 es una constante de integración que se puede incluir en la función $\varphi(\vec{r})$. Por tanto, la solución particular que estamos analizando será de la forma:

$$\psi(\vec{r}, t) = \varphi(\vec{r}, t)e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$$

donde la función $\varphi(\vec{r})$ satisface la siguiente ecuación:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\varphi(\vec{r}) + V(\vec{r})\varphi(\vec{r}) = E\varphi(\vec{r})$$

La solución que estamos analizando se dice que es una solución estacionaria y la ecuación anterior se denomina la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. Es fácil ver

por qué se llama la solución estacionaria y se debe a que la densidad de probabilidad de encontrar a la partícula no depende del tiempo, ya que

$$\psi^*(\vec{r}, t)\psi(\vec{r}, t) = \varphi^*(\vec{r})e^{\frac{i}{\hbar}Et}\varphi(\vec{r})e^{-\frac{i}{\hbar}Et} = \varphi^*(\vec{r})\varphi(\vec{r})$$

Si la solución estacionaria está normalizada, se verificará que $\int \varphi^*(\vec{r})\varphi(\vec{r}) d^3\vec{r} = 1$

Podemos ver que la función $\varphi(\vec{r})$ es una autofunción del operador Hamiltoniano de autovalor E , es decir, que se verifica que $\hat{H}\varphi(\vec{r}) = E\varphi(\vec{r})$.

En una sección anterior vimos que el operador momento \hat{p} permite calcular el valor medio del momento de la partícula. En este sentido se dice que el operador \hat{p} representa el momento de la partícula. De la misma forma, el operador hamiltoniano \hat{H} representa a la energía y permite calcular el valor medio de la energía de la forma:

$$\langle E \rangle = \langle \hat{H} \rangle = \int \psi^*(\vec{r}, t)\hat{H}\psi(\vec{r}, t) d^3\vec{r}$$

Podemos ver que para la solución estacionaria que hemos visto, $\psi(\vec{r}, t) = \varphi(\vec{r})e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$, el valor medio de la energía viene dado por la constante E :

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \langle \hat{H} \rangle = \int \psi^*(\vec{r}, t)\hat{H}\psi(\vec{r}, t) d^3\vec{r} = \int \varphi^*(\vec{r})e^{\frac{i}{\hbar}Et}\hat{H}\varphi(\vec{r})e^{-\frac{i}{\hbar}Et} d^3\vec{r} = \\ &= \int \varphi^*(\vec{r})E\varphi(\vec{r}) d^3\vec{r} = E \end{aligned}$$

donde hemos considerado que la función $\varphi(\vec{r})$ es una autofunción normalizada del operador Hamiltoniano de autovalor E . Además, podemos ver que la solución estacionaria corresponde a un estado en el que la partícula tiene una energía bien definida. Podemos calcular la dispersión de la energía como sigue:

$$\Delta E = \sqrt{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}$$

donde:

$$\begin{aligned} \langle E^2 \rangle &= \langle \hat{H}^2 \rangle = \int \psi^*(\vec{r}, t)\hat{H}^2\psi(\vec{r}, t) d^3\vec{r} = \int \varphi^*(\vec{r})e^{\frac{i}{\hbar}Et}\hat{H}^2\varphi(\vec{r})e^{-\frac{i}{\hbar}Et} d^3\vec{r} \\ &= \int \varphi^*(\vec{r})E^2\varphi(\vec{r}) d^3\vec{r} = E^2 \end{aligned}$$

Por tanto:

$$\Delta E = \sqrt{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2} = \sqrt{E^2 - E^2} = 0$$

Este resultado lo podemos entender observando la dependencia temporal de la solución estacionaria. Se trata de un término armónico que oscila con una frecuencia $\omega = E/\hbar$ bien definida. Esta frecuencia es la que corresponde a la energía E de acuerdo con las relaciones de de Broglie-Einstein.

Para poder encontrar todas las posibles soluciones estacionarias de la ecuación de Schrödinger hay que resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para todos los posibles valores de E . La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

es equivalente al problema de autovalores del operador hamiltoniano. Según veremos, es posible que E no pueda tomar cualquier valor, dependiendo de las condiciones de contorno que haya que imponer a la función de onda. El conjunto de todos los posibles valores de E se denomina el espectro de energías (o bien, el espectro de valores propios o autovalores del Hamiltoniano). Este espectro puede ser continuo o discreto, o bien parte del espectro puede ser continuo y parte discreto.

Vamos a considerar, en primer lugar, el caso de espectro discreto, de modo que la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, equivalente a la ecuación de autovalores de \hat{H} , tiene solución solamente para determinados valores de la constante E , que etiquetaremos mediante un subíndice n , que toma valores discretos, de la forma E_n . La función $\varphi(\vec{r})$ la etiquetaremos con el mismo subíndice n , de la forma $\varphi_n(\vec{r})$, de modo que:

$$\hat{H}\varphi_n(\vec{r}) = E_n\varphi_n(\vec{r})$$

Se dice que E_n es un autovalor de \hat{H} y $\varphi_n(\vec{r})$ la autofunción correspondiente. Pues bien, en este caso, la solución general de la ecuación de Schrödinger es una combinación lineal de todas las soluciones estacionarias, de la forma:

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_n f_n \varphi_n(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}$$

donde los coeficientes f_n indican el peso que le damos a cada solución estacionaria.

Podemos comprobar que esta función es efectivamente una solución de la ecuación de Schrödinger que, recordemos, se puede escribir de la forma:

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

La demostración es sencilla ya que podemos ver que los dos términos son iguales:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) &= i\hbar \sum_n f_n \varphi_n(\vec{r}) \left(-\frac{i}{\hbar} E_n \right) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} = \sum_n f_n E_n \varphi_n(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \\ \hat{H} \psi(\vec{r}, t) &= \hat{H} \sum_n f_n \varphi_n(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} = \sum_n f_n \hat{H} \varphi_n(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} = \sum_n f_n E_n \varphi_n(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \end{aligned}$$

por lo tanto, la función anterior verifica la ecuación de Schrödinger.

El otro caso es el de espectro continuo. Si etiquetamos la autofunción $\varphi(\vec{r})$ con la constante E , de la forma $\varphi_E(\vec{r})$, la solución general de la ecuación de Schrödinger será de nuevo una combinación lineal de todas las soluciones estacionarias, de la forma:

$$\psi(\vec{r}, t) = \int dE f(E) \varphi_E(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E t}$$

donde $f(E)$ es una función arbitraria de E que indica, de forma análoga al caso anterior, el peso que se le da a cada solución estacionaria. Normalmente el problema que nos interesa no es conocer cuál es la solución general de la ecuación de Schrödinger sino poder calcular la evolución temporal de la función de onda si conocemos la función de onda en el instante inicial. Esto es similar a lo que hacemos en mecánica clásica. Si conocemos las condiciones iniciales nos interesa conocer la evolución temporal de la partícula. En los siguientes apartados veremos cómo podemos resolver este problema en mecánica cuántica.