Propiedades del operador Hamiltoniano.

En este apartado vamos a encontrar algunas propiedades del operador Hamiltoniano. Aunque parezcan un poco aparatosos los cálculos que vamos a realizar ahora, en un tema posterior utilizaremos un lenguaje matemático más adecuado, como son los espacios de Hilbert y la notación de Dirac, que nos permitirá encontrar los resultados que vamos a ver a continuación de una forma más elegante.

Supongamos que en un instante determinado tenemos dos funciones de onda normalizadas $\psi(\vec{r})$ y $\phi(\vec{r})$. Vamos a definir la siguiente integral:

$$\int d^3\vec{r}\ \psi^*(\vec{r})\hat{H}\,\phi(\vec{r})$$

donde la integral es una integral de volumen que se extiende a todo el espacio. Vamos a calcular el complejo conjugado de la integral anterior:

$$\left\{\int d^3\vec{r}\ \psi^*(\vec{r})\hat{H}\,\phi(\vec{r})\right\}^* = \int d^3\vec{r}\ \psi(\vec{r})\hat{H}^*\,\phi^*(\vec{r})$$

El operador $\hat{H}^*$ es igual a:

$$\hat{H}^* = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})$$

por tanto, la ultima integral vale:

$$\int d^3\vec{r}\ \psi(\vec{r})\hat{H}^*\,\phi^*(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\int d^3\vec{r}\ \psi(\vec{r})\nabla^2\,\phi^*(\vec{r}) + \int d^3\vec{r}\ \psi(\vec{r})V(\vec{r})\,\phi^*(\vec{r})$$

Lo que vamos a ver es que podemos intercambiar las dos funciones, de modo que a la izquierda aparezca $\phi^*(\vec{r})$ (la función que lleva el complejo conjugado) y a la derecha $\psi(\vec{r})$. Vamos a transformar la primera de estas dos integrales utilizando la segunda identidad de Green. Para dos campos escalares $u = u(\vec{r})$ y $v = v(\vec{r})$ se verifica la siguiente igualdad:

$$\int_V (u\nabla^2 v - v\nabla^2 u)\,dV = \int_S (u\vec{\nabla}v - v\vec{\nabla}u)\cdot d\vec{S}$$

donde la primera integral se realiza sobre un volumen V y la segunda sobre la superficie S que encierra al volumen anterior. Aplicando esta igualdad a nuestro caso, obtenemos la siguiente igualdad:

$$\int d^3\vec{r}\ \psi(\vec{r})\nabla^2\,\phi^*(\vec{r}) - \int d^3\vec{r}\ \phi^*(\vec{r})\nabla^2\,\psi(\vec{r}) =$$

$$= \int \left[\psi(\vec{r})\vec{\nabla}\,\phi^*(\vec{r}) - \phi^*(\vec{r})\vec{\nabla}\,\psi(\vec{r})\right]\cdot d\vec{S}$$

La integral de la derecha se extiende a una superficie que abarca todo el espacio. Puesto que las dos funciones son normalizables, tienden a cero en el infinito y la integral de superficie se anula, y llegamos, por tanto, a la siguiente igualdad:

$$\int d^3\vec{r}\ \psi(\vec{r})\nabla^2\,\phi^*(\vec{r}) = \int d^3\vec{r}\ \phi^*(\vec{r})\nabla^2\,\psi(\vec{r})$$

Por último, podemos ver ya el resultado que hemos encontrado:

$$
\begin{aligned}
-\frac{\hbar^2}{2m}\int d^3\vec{r}\,\psi(\vec{r})\nabla^2\,\phi^*(\vec{r})+\int d^3\vec{r}\,\psi(\vec{r})V(\vec{r})\,\phi^*(\vec{r}) &= \\
-\frac{\hbar^2}{2m}\int d^3\vec{r}\,\phi^*(\vec{r})\nabla^2\,\psi(\vec{r})+\int d^3\vec{r}\,\phi^*(\vec{r})V(\vec{r})\,\psi(\vec{r}) &= \int d^3\vec{r}\,\phi^*(\vec{r})\hat{H}\,\psi(\vec{r})
\end{aligned}
$$

de modo que:

$$
\left(\int d^3\vec{r}\,\psi^*(\vec{r})\hat{H}\,\phi(\vec{r})\right)^* = \int d^3\vec{r}\,\phi^*(\vec{r})\hat{H}\,\psi(\vec{r})
$$

Esta propiedad que verifica el operador hamiltoniano la verifican también otros operadores, que denominaremos hermíticos. Vamos a ver que de esta igualdad se desprenden una serie de propiedades importantes de los autovalores y autofunciones del Hamiltoniano.

En primer lugar, vamos a suponer que una partícula viene descrita por una función de onda $\psi(\vec{r})$. Si en la igualdad anterior hacemos $\phi(\vec{r})$ igual a $\psi(\vec{r})$ obtenemos el siguiente resultado importante:

$$
\begin{aligned}
\left(\int d^3\vec{r}\,\psi^*(\vec{r})\hat{H}\,\psi(\vec{r})\right)^* &= \int d^3\vec{r}\,\psi^*(\vec{r})\hat{H}\,\psi(\vec{r}),\ \text{o bien} \\
\langle E\rangle^* &= \langle E\rangle
\end{aligned}
$$

Es decir, que el valor medio de la energía, que se obtiene utilizando el operador hamiltoniano, es siempre un número real, sea cual sea la función de onda de la partícula. Este resultado es de gran importancia, ya que muy poco podríamos esperar si la teoría que estamos construyendo pudiera dar valores complejos para la energía de una partícula.

La segunda propiedad importante que vamos a analizar se refiere al carácter real de los autovalores del Hamiltoniano, es decir, de los valores que forman el espectro de energías. Supongamos que la función $\varphi_E(\vec{r})$ es una autofunción del Hamiltoniano normalizada de autovalor E, de modo que se verifica la igualdad $\hat{H}\,\varphi_E(\vec{r}) = E\,\varphi_E(\vec{r})$. Podemos calcular el valor medio de la energía para la función $\varphi_E(\vec{r})$ de la siguiente forma:

$$
\left\langle \hat{H}\right\rangle_{\varphi_E} = \int d^3\vec{r}\,\varphi_E^*(\vec{r})\hat{H}\ \varphi_E(\vec{r}) = E
$$

resultado que ya conocíamos. Ahora bien, de acuerdo con la igualdad que hemos encontrado anteriormente, se verifica que:

$$
\left(\langle E\rangle_{\varphi_E}\right)^* = E^* = E
$$

Es decir, que los autovalores del Hamiltoniano son reales y, por tanto, el espectro de energías está formado exclusivamente por números reales (posteriormente veremos que esto es una propiedad general de los operadores hermíticos, entre los cuales se encuentra el hamiltoniano).

La tercera y última propiedad se refiere a las autofunciones del operador Hamiltoniano. Vamos a notar por $\varphi_{E_1}(\vec{r})$ a una autofunción del Hamiltoniano con autovalor E_1 y

$\varphi_{E_2}(\vec{r})$ una autofunción con un autovalor distinto E_2, es decir, que se verifican las igualdades: $\hat{H}\,\varphi_{E_1}(\vec{r}) = E_1\,\varphi_{E_1}(\vec{r})$ y $\hat{H}\,\varphi_{E_2}(\vec{r}) = E_2\,\varphi_{E_2}(\vec{r})$, donde E_1 es distinto de E_2. De las propiedades que hemos estudiado hasta el momento podemos deducir la siguiente:

$$\left(\int d^3\vec{r}\;\varphi^*_{E_2}(\vec{r})\hat{H}\,\varphi_{E_1}(\vec{r})\right)^* - \int d^3\vec{r}\;\varphi^*_{E_1}(\vec{r})\hat{H}\,\varphi_{E_2}(\vec{r}) = 0$$

donde, como anteriomente, las integrales se extienden a todo el espacio. Si ahora tenemos en cuenta que las dos funciones son autofunciones del Hamiltoniano y que los autovalores son reales, llegamos a la siguiente igualdad:

$$E_1\left(\int d^3\vec{r}\;\varphi^*_{E_2}(\vec{r})\,\varphi_{E_1}(\vec{r})\right)^* - E_2\int d^3\vec{r}\;\varphi^*_{E_1}(\vec{r})\,\varphi_{E_2}(\vec{r}) = (E_1 - E_2)\int d^3\vec{r}\;\varphi^*_{E_1}(\vec{r})\,\varphi_{E_2}(\vec{r}) = 0$$

como hemos supuesto que E_1 y E_2 son distintos, podemos afirmar que la siguiente integral es nula:

$$\int d^3\vec{r}\;\varphi^*_{E_1}(\vec{r})\,\varphi_{E_2}(\vec{r}) = 0$$

Esta propiedad se verifica para cualesquiera dos autofunciones del Hamiltoniano, con la única condición de que E_1 sea distinto de E_2. Más adelante denominaremos ortogonales a dos funciones que verifiquen la propiedad anterior, de modo que dos autofunciones del operador hamiltoniano con distinto autovalor son ortogonales

Si el espectro del hamiltoniano es discreto, formado por los números E_n, siendo n una variable real que toma valores discretos, podemos normalizar las autofunciones correspondientes $\varphi_n(\vec{r})$, de modo que se verificará la siguiente igualdad:

$$\int d^3\vec{r}\;\varphi^*_n(\vec{r})\,\varphi_m(\vec{r}) = \delta_{n,m}$$

donde $\delta_{n,m}$ es la delta de Kronecker: $\delta_{n,m} = \begin{cases} 1 \text{ si } n = m \\ 0 \text{ si } n \neq m \end{cases}$

Por otro lado, en el caso en que el espectro de energías sea continuo, las autofunciones no son normalizables. Podemos ver el motivo y es que si notamos $\varphi_E(\vec{r})$ a la autofución de autovalor E, se verificará que:

$$\int d^3\vec{r}\;\varphi^*_E(\vec{r})\,\varphi_{E'}(\vec{r}) = 0 \text{ si } E \neq E'$$

Sea cual sea el valor de E la integral anterior será nula si $E \neq E'$. Da igual todo lo que acerquemos E a E', que la integral anterior será nula. Si fijamos el valor de E' y variamos el valor de E, para $E = E'$, la integral sería:

$$\int d^3\vec{r}\;\varphi^*_E(\vec{r})\,\varphi_E(\vec{r}) = \int d^3\vec{r}\;\left|\varphi_E(\vec{r})\right|^2$$

Esta integral no puede tomar un valor finito que nos permitiera normalizar la función $\varphi_E(\vec{r})$ multiplicándola por una constante. Si tomase un valor finito, la integral

$\int d^3\vec{r}\ \varphi_E^*(\vec{r})\,\varphi_{E'}(\vec{r})$, como función de E, tendría una discontinuidad evitable: sería nula si $E \neq E'$ y bastaría con que también fuese nula para $E = E'$ para evitar la discontinuidad, de modo que $\int d^3\vec{r}\ |\varphi_E(\vec{r})|^2 = 0$. Pero esto solo es posible si $\varphi_E(\vec{r}) = 0$ en todo el espacio, es decir, que no existe dicha función.

En realidad no existe este problema si consideramos que $\int d^3\vec{r}\ |\varphi_E(\vec{r})|^2$ vale infinito. Esto quiere decir que, como habíamos adelantado, las funciones $\varphi_E(\vec{r})$ no son normalizables. Diremos que las autofunciones del Hamiltoniano están "normalizadas en el sentido de Dirac" para el caso de un espectro de energías continuo si se verifica la siguiente igualdad:

$$\int d^3\vec{r}\,\varphi_E^*(\vec{r})\,\varphi_{E'}(\vec{r}) = \delta(E - E')$$

donde $\delta(E - E')$ es la función delta de Dirac.