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, 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:

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

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 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:

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

Vamos a ver que de esta igualdad, que es una propiedad del operador Hamiltoniano, 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:

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

Es decir, que el valor medio de la energía, que se obtiene utilizando el operador hamiltoniano, siempre es 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, es decir, que se verifica la igualdad $\hat{H}\,\varphi_E(\vec{r}) = E\,\varphi_E(\vec{r})$. Podemos calcular el valor medio del operador Hamiltoniano sobre 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 de autovalor E_1 y $\varphi_{E_2}(\vec{r})$

una autofunción de autovalor 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. Como veremos posteriormente, cuando el espectro de energías es discreto, las autofunciones son normalizables, de modo que si normalizamos todas las autofunciones del Hamiltoniano podemos obtener la siguiente igualdad general: para dos autofunciones cualesquiera del Hamiltoniano $\varphi_E(\vec{r})$ y $\varphi_{E'}(\vec{r})$ de autovalores E y E', si el espectro de energías es discreto, 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 delta de Kronecker: $\delta_{E,E'} = \begin{cases} 1 \text{ si } E = E' \\ 0 \text{ si } E \neq E' \end{cases}$

Por otro lado, en el caso en que el espectro de energías sea continuo, las autofunciones no son normalizables. Sin embargo, en este caso se verifica una igualdad similar. Diremos que las autofunciones del Hamiltoniano están normalizadas 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.