Evolución temporal de la función de onda. El operador hamiltoniano.

En el segundo tema vimos que si una partícula viene descrita mediante una función de onda $\psi(\mathbf{r},0)$ en el instante inicial, podemos obtener la función de onda en cualquier otro instante a partir de la ecuación de Schrödinger. Para el caso en que la partícula esté sometida a una fuerza conservativa dada por el potencial $V(\mathbf{r})$ la ecuación de Schrödinger es:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{r},t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\mathbf{r},t) + V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r},t)$$

Esta ecuación se puede escribir de una forma más adecuada utilizando los operadores de posición y momento. La función de onda $\psi(\mathbf{r},t)$ representa el estado de la partícula en una representación concreta, que es la representación coordenadas, de modo que la ecuación anterior nos da la evolución del estado de la partícula (función de onda) en la representación coordenadas. Si queremos obtener una ecuación más general, que no esté partícularizada para el caso de la representación coordenadas, podemos reconocer en la ecuación anterior los operadores de posición y momento en la representación coordenadas, es decir, que la ecuación anterior se puede escribir también de la siguiente forma:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{r},t) = \left[\frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{\mathbf{r}})\right]\psi(\mathbf{r},t)$$

donde los operadores $\hat{\mathbf{p}}$ y $\hat{\mathbf{r}}$, y no sólo el estado de la partícula, están expresados en la representación coordenadas (por $\hat{p}^2$ entendemos el módulo del operador vectorial $\hat{\mathbf{p}}$ al cuadrado, es decir $\hat{p}_x^2+\hat{p}_y^2+\hat{p}_z^2$). Por último, podemos definir un nuevo operador, que denominaremos operador hamiltoniano y que viene dado por:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{\mathbf{r}})$$

En la representación coordenadas este operador vale $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})$. Como los operadores $\hat{\mathbf{p}}$ y $\hat{\mathbf{r}}$ son hermíticos $\hat{H}$ también es hermítico. El operador hamiltoniano no sólo tiene que ser hermítico sino que tiene que ser un observable.

La ecuación de Schrödinger se puede escribir en función del operador hamiltoniano de la siguiente forma:

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

Vamos a ver cómo podemos obtener la evolución temporal de la función de onda de forma sencilla. En todo el tema consideraremos que el operador hamiltoniano no depende del tiempo. Como $\hat{H}$ es un observable podemos construir una base de autofunciones de $\hat{H}$. Vamos a suponer que conseguimos resolver la ecuación de autovalores del hamiltoniano y que resulta que el espectro es discreto y no degenerado (los resultados que vamos a obtener se generalizan fácilmente para el caso de espectro continuo, o bien discreto y degenerado), de modo que los autovalores son una serie discreta de números E_i y que construimos una base ortonormal discreta con autofunciones del hamiltoniano $\{\varphi_i(\mathbf{r})\}$, de modo que:

$$\hat{H}\varphi_i(\mathbf{r}) = E_i\varphi_i(\mathbf{r})$$

Como la base es ortonormal se verifica que:

$$\int d^3\mathbf{r}\ \varphi_i^*(\mathbf{r})\varphi_j(\mathbf{r}) = \delta_{ij}$$

La función de onda en el instante t se puede expresar en la base $\{\varphi_i(\mathbf{r})\}$ de la forma:

$$\psi(\mathbf{r},t) = \sum_i c_i(t)\varphi_i(\mathbf{r}) \qquad \text{donde} \qquad c_i(t) = (\varphi_i, \psi(t)) = \int d^3\mathbf{r}\ \varphi_i^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r},t)$$

y en el instante inicial

$$\psi(\mathbf{r},0) = \sum_i c_i(0)\varphi_i(\mathbf{r}) \qquad \text{donde} \qquad c_i(0) = (\varphi_i, \psi(0)) = \int d^3\mathbf{r}\ \varphi_i^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r},0)$$

Vamos a ver cómo es la evolución temporal de los coeficientes $c_i(t)$ del desarrollo anterior. La ecuación de Schrödinger era:

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

Si multiplicamos esta ecuación por $\varphi_i^*(\mathbf{r})$ e integramos en todo el espacio, obtenemos que:

$$i\hbar\frac{dc_i(t)}{dt} = \int d^3r\ \varphi_i^*(\mathbf{r})\hat{H}\psi(\mathbf{r},t)$$

Vamos a basarnos ahora en el hecho de que $\hat{H}$ es hermítico.

$$\begin{aligned}
\int d^3r\ \varphi_i^*(\mathbf{r})\hat{H}\psi(\mathbf{r},t) &= \left(\left(\int d^3r\ \varphi_i^*(\mathbf{r})\hat{H}\psi(\mathbf{r},t)\right)^*\right)^* = \left(\int d^3r\ \psi^*(\mathbf{r},t)\hat{H}^\dagger\varphi_i(\mathbf{r})\right)^* = \\
&= \left(\int d^3r\ \psi^*(\mathbf{r},t)\hat{H}\varphi_i(\mathbf{r})\right)^* = \left(\int d^3r\ \psi^*(\mathbf{r},t)E_i\varphi_i(\mathbf{r})\right)^* = \\
&= E_i\left(\int d^3r\ \psi^*(\mathbf{r},t)\varphi_i(\mathbf{r})\right)^* = E_i\int d^3r\ \varphi_i^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r},t) = E_i c_i(t)
\end{aligned}$$

Por tanto:

$$i\hbar\frac{dc_i(t)}{dt} = E_i c_i(t)$$

La resolución de esta ecuación diferencial es inmediata y la solución es:

$$c_i(t) = c_i(0)e^{-\frac{i}{\hbar}E_i t}$$

Por último, podemos escribir ya cuánto vale la función de onda en el instante t:

$$\psi(\mathbf{r},t) = \sum_i c_i(t)\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_i c_i(0)e^{-\frac{i}{\hbar}E_i t}\varphi_i(\mathbf{r}) \qquad \text{donde} \qquad c_i(0) = \int d^3\mathbf{r}\ \varphi_i^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r},0)$$

Si el espectro es degenerado, de modo que el grado de degeneración del autovalor E_i vale g_i, podemos construir una base ortonormal de autofunciones del hamiltoniano $\{\varphi_i^j(\mathbf{r})\}$, donde $j = 1, \cdots g_i$. La función de onda se puede expresar en esta base y realizando los mismos pasos encontramos que la función de onda en el instante t es:

$$\psi(\mathbf{r},t) = \sum_{i,j} c_i^j(t)\varphi_i^j(\mathbf{r}) = \sum_i c_i^j(0)e^{-\frac{i}{\hbar}E_i t}\varphi_i^j(\mathbf{r}) \qquad \text{donde} \qquad c_i^j(0) = \int d^3\mathbf{r}\ \varphi_i^{j*}(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r},0)$$

Si el espectro es continuo podemos construir una base ortonormal continua (en el sentido de Dirac) de autofunciones del hamiltoniano $\{\varphi_\alpha(\mathbf{r})\}$, donde α es un índice continuo y $\hat{H}\varphi_\alpha(\mathbf{r}) = E_\alpha\varphi_\alpha(\mathbf{r})$. En este caso, la función de onda en el instante t será:

$$\psi(\mathbf{r},t) = \int d\alpha\ c(\alpha,t)\varphi_\alpha(\mathbf{r}) = \int d\alpha\ c(\alpha,0)e^{-\frac{i}{\hbar}E_\alpha t}\varphi_\alpha(\mathbf{r})$$

donde

$$c(\alpha,0) = \int d^3\mathbf{r}\ \varphi_\alpha^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r},0)$$

En resumen, para encontrar la evolución de la función de onda de una partícula se pueden seguir los siguientes pasos. En primer lugar, proponer una expresión para el operador hamiltoniano. En segundo lugar, resolver la ecuación de autovalores del hamiltoniano, encontrando los autovalores y construyendo una base ortonormal de autofunciones del hamiltoniano. Por último, se desarrolla la función de onda en el instante inicial en serie de las autofunciones del hamiltoniano y se utiliza una de las expresiones que hemos encontrado, dependiendo del tipo de espectro del hamiltoniano.

Estamos viendo que el operador hamiltoniano juega un papel muy importante en la mecánica cuántica, ya que nos permite obtener la evolución temporal de la función de onda. Vamos a ver a continuación cómo podemos expresar todo lo que hemos presentado utilizando la notación de Dirac, que será la que utilicemos normalmente.

En la notación de Dirac el estado de una partícula no viene representado por una función de onda sino por un ket del espacio de estados $\mathfrak{E}$. De esta forma en el instante t el estado de la partícula estará representado por $|\psi(t)\rangle$. La función de onda es la representación de este ket en la representación coordenadas, de modo que $\psi(\mathbf{r},t) = \langle\mathbf{r}|\psi(t)\rangle$. Vamos a expresar la ecuación de Schrödinger en la notación de Dirac, para lo cual tenemos que recordar cómo actúan los operadores de posición y momento en la notación de Dirac.

En el tema anterior vimos que:

$$\langle\mathbf{r}\left|\hat{\mathbf{r}}\right|\varphi\rangle = \mathbf{r}\left\langle\mathbf{r}|\varphi\right\rangle = \mathbf{r}\varphi(\mathbf{r})$$

y de la misma forma

$$\langle\mathbf{r}\left|V(\hat{\mathbf{r}})\right|\varphi\rangle = V(\mathbf{r})\left\langle\mathbf{r}|\varphi\right\rangle = V(\mathbf{r})\varphi(\mathbf{r})$$

Por otro lado, para el operador momento

$$\langle\mathbf{r}\left|\hat{\mathbf{p}}\right|\varphi\rangle = -i\hbar\vec{\nabla}\left\langle\mathbf{r}|\varphi\right\rangle = -i\hbar\vec{\nabla}\varphi(\mathbf{r})$$

y de la misma forma

$$\left\langle\mathbf{r}\left|\hat{p}^2\right|\varphi\right\rangle = -\hbar^2\nabla^2\left\langle\mathbf{r}|\varphi\right\rangle = -i\hbar\nabla^2\varphi(\mathbf{r})$$

La ecuación de Schrödinger en la representación coordenadas era:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{r},t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\mathbf{r},t) + V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r},t)$$

Esta ecuación la podemos expresar utilizando la notación de Dirac como:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left\langle \mathbf{r}|\psi(t)\right\rangle = \frac{1}{2m}\left\langle \mathbf{r}\left|\hat{p}^2\right|\psi(t)\right\rangle + \left\langle \mathbf{r}\left|V(\hat{\mathbf{r}})\right|\psi(t)\right\rangle$$

o bien

$$\left\langle \mathbf{r}\right|\left(i\hbar\frac{d}{dt}\left|\psi(t)\right\rangle\right) = \left\langle \mathbf{r}\right|\left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r})\right)\left|\psi(t)\right\rangle$$

(nótese que hemos sustituido la derivada parcial respecto del tiempo por una derivada total, ya que el ket $|\psi(t)\rangle$ sólo depende del tiempo y no de las coordenadas). Por último, en la ecuación anterior tenemos el bra $\langle\mathbf{r}|$ a la izquierda en los dos términos. Si los dos términos son iguales es porque los kets sobre los que está aplicado el bra $\langle\mathbf{r}|$ son iguales, es decir que:

$$i\hbar\frac{d}{dt}\left|\psi(t)\right\rangle = \left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r})\right)\left|\psi(t)\right\rangle$$

Teniendo en cuenta la definición del hamiltoniano, la ecuación anterior se puede escribir como:

$$i\hbar\frac{d}{dt}\left|\psi(t)\right\rangle = \hat{H}\left|\psi(t)\right\rangle$$

Esta es la ecuación de Schrödinger en notación de Dirac. La ecuación de Schrödinger para la función de onda $\psi(\mathbf{r},t)$ es sólo un caso particular de la ecuación que acabamos de encontrar, en particular es la representación coordenadas de esta ecuación.

La notación de Dirac nos ha permitido escribir la ecuación de Schrödinger de una forma muy simple pero tenemos que recordar que nos ha costado un tema completo el poder escribir la ecuación de esta forma tan sencilla. Aunque la notación de Dirac es muy abstracta permite obtener una gran cantidad de resultados de forma muy sencilla.

A partir de la ecuación anterior podemos obtener también la evolución temporal del bra $\langle\psi(t)|$. Lo único que tenemos que hacer es escribir el hermítico conjugado de la ecuación de Schrödinger:

$$-i\hbar\frac{d}{dt}\left\langle\psi(t)\right| = \left\langle\psi(t)\right|\hat{H}^\dagger = \left\langle\psi(t)\right|\hat{H}$$

A partir de la ecuación de Schrödinger en notación de Dirac podemos ver que la norma del ket $|\psi(t)\rangle$, que representa el estado de la partícula en cada instante, se mantiene constante en el tiempo. Es decir, que si el ket $|\psi(t)\rangle$ está normalizado inicialmente, también estará normalizado en cualquier instante. ¿Qué significa que el ket esté normalizado?

Podemos recordar que la densidad de probabilidad de encontrar a la partícula en el instante t viene dada por la expresión $\psi^*(\mathbf{r},t)\psi(\mathbf{r},t) = |\psi(\mathbf{r},t)|^2$. El que la función de onda esté normalizada significa que la probabilidad de encontrar a la partícula en un punto arbitrario del espacio vale la unidad, es decir que:

$$\int d^3\mathbf{r}\ \psi^*(\mathbf{r},t)\psi(\mathbf{r},t) = 1$$

Vamos a ver cómo podemos escribir esta condición en la notación de Dirac. Como $\psi(\mathbf{r},t) = \langle \mathbf{r}|\psi(t)\rangle$ y $\psi^*(\mathbf{r},t) = \langle \psi(t)|\mathbf{r}\rangle$, la densidad de probabilidad de encontrar a la partícula viene dada por la expresión $\langle \psi(t)|\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r}|\psi(t)\rangle$. Si la función de onda está normalizada la integral de esta expresión extendida a todo el espacio tiene que valer la unidad:

$$\int d^3\mathbf{r} \ \langle \psi(t)|\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r}|\psi(t)\rangle = 1$$

Ahora bien, si tenemos en cuenta la relación de cierre de la base $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ la condición anterior equivale a:

$$\langle \psi(t)|\psi(t)\rangle = 1$$

Es decir, que el ket $|\psi(t)\rangle$ está normalizado. Por tanto, el significado físico de que el ket que representa el estado de la partícula esté normalizado es que la probabilidad de encontrar la partícula en cualquier punto del espacio vale la unidad. Pues bien lo que vamos a ver es que la norma del ket $|\psi(t)\rangle$ se mantiene constante, es decir que:

$$\frac{d}{dt} \langle \psi(t)|\psi(t)\rangle = 0$$

Podemos aplicar las reglas de derivación ordinarias a esta expresión:

$$\frac{d}{dt} \langle \psi(t)|\psi(t)\rangle = \frac{d \langle \psi(t)|}{dt} |\psi(t)\rangle + \langle \psi(t)| \frac{d |\psi(t)\rangle}{dt}$$

A partir de la ecuación de Schrödinger y de su hermítica conjugada obtenemos que:

$$\frac{d |\psi(t)\rangle}{dt} = -\frac{i}{\hbar}\hat{H} |\psi(t)\rangle \qquad y \qquad \frac{d \langle \psi(t)|}{dt} = \frac{i}{\hbar} \langle \psi(t)| \hat{H}$$

por tanto

$$\frac{d}{dt} \langle \psi(t)|\psi(t)\rangle = i\hbar \left\langle \psi(t) \left| \hat{H} \right| \psi(t) \right\rangle - i\hbar \left\langle \psi(t) \left| \hat{H} \right| \psi(t) \right\rangle = 0$$

que es lo que queríamos demostrar. Esto ha sido un ejemplo de lo sencillo que resulta realizar cálculos en la notación de Dirac.

Como hemos visto, para obtener la evolución temporal del estado de una partícula es absolutamente necesario conocer la expresión del operador hamiltoniano. Vamos a recordar brevemente el significado de la función hamiltoniana en mecánica clásica. Consideraremos el caso de movimiento unidimensional.

La evolución temporal de la posición de una partícula se puede obtener a partir de su lagrangiana $\mathcal{L}(x,\dot{x},t)$. Si la partícula está sometida a una fuerza conservativa dada por un potencial $V(x)$, la función lagrangiana viene dada por expresión

$$\mathcal{L} = T - V = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 - V(x)$$

A partir de la lagrangiana la ecuación del movimiento se obtiene aplicando la ecuación de Euler-Lagrange

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{x}} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x}$$

o bien, utilizando la expresión de la lagrangiana

$$m\ddot{x} = -\frac{dV}{dx}$$

que como cabía esperar es la ecuación de Newton.

La lagrangiana depende de x, $\dot{x}$ y t. A partir de la función lagrangiana podemos definir una nueva variable que se denomina el momento canónico conjugado de la posición (o simplemente momento) y que viene dado por la siguiente expresión:

$$p = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{x}}$$

En lugar de trabajar con la lagrangiana, cuyas variables naturales son x, $\dot{x}$ y t, podemos trabajar con una nueva función de modo que sus variables naturales sean x, p, y t. Para ello, realizamos una trasformada de Legendre, utilizando la función hamiltoniana definida como $\mathcal{H} = p\dot{x} - \mathcal{L}$. Podemos comprobar que las variables naturales de $\mathcal{H}$ son x, p, y t escribiendo su diferencial:

$$d\mathcal{H} = \dot{x}dp + pd\dot{x} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x}dx - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{x}}d\dot{x} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial t}dt$$

debido a la definición de p la ecuación anterior queda:

$$d\mathcal{H} = \dot{x}dp - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x}dx - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial t}dt$$

de modo que efectivamente las variables naturales de $\mathcal{H}$ son x, p, y t. La ecuación anterior se puede modificar de la siguiente forma, haciendo uso de la ecuación de Lagrange:

$$d\mathcal{H} = \dot{x}dp - \dot{p}dx - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial t}dt$$

Lo que nos permite encontrar directamente las ecuaciones de Hamilton:

$$\begin{aligned} \dot{x} &= \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p} \\ \dot{p} &= -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x} \end{aligned}$$

Por último, utilizando las ecuaciones de Hamilton se encuentra que:

$$\frac{d\mathcal{H}}{dt} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x}\dot{x} + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p}\dot{p} + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial t} = -\dot{p}\dot{x} + \dot{x}\dot{p} + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial t} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial t}$$

Pues bien, para describir una partícula en mecánica cuántica partimos de la función hamiltoniana clasica. Para obtener el operador hamiltoniano sustituimos en la función hamiltoniana clásica las variables x y p por los operadores $\hat{x}$ y $\hat{p}$. Por último, en esta sustitución tenemos que ver que el operador hamitoniano debe ser un operador hermítico. Por ejemplo, si en el Hamiltoniano aparece un término de la forma xp, no podemos sustituirlo directamente por $\hat{x}\hat{p}$ ya que este término no es hermítico:

$$(\hat{x}\hat{p})^\dagger = \hat{p}\hat{x} \neq \hat{x}\hat{p}$$

Un término de esa forma hay que simetrizarlo previamente para obtener un operador hermítico. Por ejemplo, para el caso particular que estamos considerando podemos hacer lo siguiente: $xp = \frac{1}{2}(xp + px)$. Si ahora sustituimos x y p por los operadores $\hat{x}$ y $\hat{p}$, el término que aparecerá en el operador hamiltoniano será

$$\frac{\hat{x}\hat{p} + \hat{p}\hat{x}}{2}$$

Este operador si que es hermítico:

$$\left(\frac{\hat{x}\hat{p} + \hat{p}\hat{x}}{2}\right)^{\dagger} = \frac{\hat{p}\hat{x} + \hat{x}\hat{p}}{2} = \frac{\hat{x}\hat{p} + \hat{p}\hat{x}}{2}$$

La forma de simetrizar las variables clásicas para obtener un operador hermítico no es única. Por ejemplo vamos a considerar un término de la forma x^2p^2. Una sustitución directa por los operadores $\hat{x}$ y $\hat{p}$ conduce a un operador que no es hermítico. Podemos simetrizar el término escribiéndolo de las siguientes dos formas:

$$x^2p^2 = \frac{x^2p^2 + p^2x^2}{2}$$

o de forma distinta:

$$x^2p^2 = \left(\frac{xp + px}{2}\right)^2$$

Las dos formas conducen a operadores hermíticos cuando sustituimos las variables por operadores, sin embargo conducen a operadores distintos. Hasta el momento no existe ningún método que nos diga sin ambigüedad cuál es la expresión correcta. Normalmente se escoge la que sea matemáticamente más simple y posteriormente se prueba si conduce a resultados que concuerdan con la experiencia. De todos modos, cuando existen varias expresiones que conducen a operadores hermíticos, como en el caso anterior, los resultados que se obtienen con una u otra expresión difieren muy poco.

Por último, vamos a analizar cómo se obtiene la evolución temporal del estado de una partícula utilizando la notación de Dirac. Supongamos que conocemos la expresión para el operador hamiltoniano $\hat{H}$ y que éste no depende del tiempo. Si inicalmente el estado del sistema viene descrito mediante un ket $|\psi(0)\rangle$, la evolución del estado del sistema se obtiene resolviendo la ecuación de Schrödinger:

$$i\hbar\frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle = \hat{H}|\psi(t)\rangle$$

Para resolver esta ecuación de forma sencilla previamente tenemos que encontrar los autovalores y autovectores del hamiltoniano. Vamos a suponer que el espectro del hamiltoniano es discreto y no degenerado. Los autovectores del hamiltoniano forman una base del espacio de estados. Vamos a suponer que esta base la constituyen los vectores $\{|\varphi_i\rangle\}$ que son autovectores del hamiltoniano de autovalores E_i. El estado del sistema se puede escribir como una superposición lineal de los kets de la base $\{|\varphi_i\rangle\}$ de modo que:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_i c_i(t)|\varphi_i\rangle \qquad \text{donde} \qquad c_i(t) = \langle\varphi_i|\psi(t)\rangle$$

En el instante inicial el estado será:

$$|\psi(0)\rangle = \sum_i c_i(0)\,|\varphi_i\rangle \qquad \text{donde} \qquad c_i(0) = \langle\varphi_i|\psi(0)\rangle$$

Vamos a ver como evolucionan los coeficientes $c_i(t)$ con el tiempo. Si multiplicamos la ecuación de Schrödinger por el bra $\langle\varphi_i|$ obtenemos lo siguiente:

$$i\hbar\frac{d}{dt}\langle\varphi_i|\psi(t)\rangle = \left\langle\varphi_i\left|\hat{H}\right|\psi(t)\right\rangle = E_i\,\langle\varphi_i|\psi(t)\rangle$$

Por tanto

$$i\hbar\frac{dc_i(t)}{dt} = E_i c_i(t)$$

De esta ecuación diferencial y teniendo en cuenta la condición inicial para los coeficientes $c_i(t)$ obtenemos que:

$$c_i(t) = c_i(0)e^{-\frac{i}{\hbar}E_i t}$$

Por tanto, el estado de la partícula en el instante t viene descrito por el siguiente ket:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_i c_i(0)e^{-\frac{i}{\hbar}E_i t}\,|\varphi_i\rangle = \sum_i \langle\varphi_i|\psi(0)\rangle\, e^{-\frac{i}{\hbar}E_i t}\,|\varphi_i\rangle$$

La solución que hemos encontrado es simbólica, en el sentido en que para visualizar el estado del sistema hay que utilizar una representación concreta. Por ejemplo, si queremos ver cómo varía la función de onda en el espacio habrá que utilizar la representación coordenadas, para lo cual proyectamos la ecuación anterior sobre el bra $\langle\mathbf{r}|$:

$$\psi(\mathbf{r},t) = \langle\mathbf{r}|\psi(t)\rangle = \sum_i \langle\varphi_i|\psi(0)\rangle\, e^{-\frac{i}{\hbar}E_i t}\,\langle\mathbf{r}|\varphi_i\rangle = \sum_i \langle\varphi_i|\psi(0)\rangle\, e^{-\frac{i}{\hbar}E_i t}\varphi_i(\mathbf{r})$$

donde:

$$\langle\varphi_i|\psi(0)\rangle = \int d^3\mathbf{r}\;\langle\varphi_i|\mathbf{r}\rangle\,\langle\mathbf{r}|\psi(0)\rangle = \int d^3\mathbf{r}\;\varphi_i^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r},t)$$

Para el caso de espectro degenerado y espectro continuo se pueden obtener expresiones análogas.