Capítulo 1

Orígenes y mecánica ondulatoria

Siempre que me pidieron agua yo les conté la historia del rio.
Pueblo Amarillo, D. Giraudo

1.1. Fuentes de la Mecánica Cuántica

1900– "Ley" de radiación de Planck.

1905– Einstein y la corpuscularidad de la luz.

1907– Einstein y el calor específico de los sólidos.

1913– Hipótesis de Bohr y su modelo atómico.

1915– Cuantización de la acción según Sommerfeld.

1916– Corpuscularidad de la luz. Efecto fotoeléctrico (Millikan)

1917– Emisión y Absorción según Einstein.

1922– Corpuscularidad de la luz. Compton.

1923– La partícula como onda según de Broglie

1925– La mecánica matricial de Heisenberg y Born-Jordan y la ecuación de Schrödinger.

1.2. La ecuación de Schrödinger y sus propiedades básicas

Considere una partícula libre –por lo tanto, caracterizada solamente por su masa m. Y supongase asociada a esta partícula un "paquete de ondas", o sea una superposición de ondas planas,

$$\Psi(\mathbf{x}, t) = (2\pi)^{-3/2} \int A(\mathbf{k}) \exp\{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega(\mathbf{k})t)\}\, d^3\mathbf{k} \tag{1.1}$$

cuya relación de dispersión está dada por la función $\omega(\cdot)$ que indica la frecuencia para cada vector de onda $\mathbf{k} \in \mathbb{R}^3$. De (1.1) sabemos que la función $\mathbf{k} \mapsto A(\mathbf{k})e^{-i\omega(\mathbf{k})t}$ es la transformada de Fourier de Ψ; la amplitud A del paquete se obtiene entonces como

$$A(\mathbf{k}) = (2\pi)^{-3/2} \int \Psi(\mathbf{x},t) \exp\{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{x} - \omega(\mathbf{k})t\}\, d^3\mathbf{x} \;;$$

y la relación de Parseval implica que

$$\int |A(\mathbf{k})|^2 d^3\mathbf{k} = \int |\Psi(\mathbf{x},t)|^2 d^3\mathbf{x}$$

con lo cual, en particular, la "normalización" de la función de onda es independiente del tiempo. Interpretando a $|\Psi(\mathbf{x},t)|^2$ como densidad de probabilidad para la posición de la partícula al tiempo t, el valor esperado (o esperanza matemática) de la posición es

$$\langle \mathbf{x}\rangle(t) := \int \mathbf{x}|\Psi(\mathbf{x},t)|^2\; d^3\mathbf{x}\;.$$

Ahora, con (1.1) e integrando por partes

$$\begin{aligned}
\langle x_j\rangle(t) = \int x_j \overline{\Psi(\mathbf{x},t)}\Psi(\mathbf{x},t)\, d^3 &= (2\pi)^{-3/2}\int d^3\mathbf{x}\overline{\Psi(\mathbf{x},t)} \int d^3\mathbf{k}A(\mathbf{k})x_j \exp\{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{x} - \omega(\mathbf{k})t)\} \\
&= -i(2\pi)^{-3/2}\int d^3\mathbf{x}\overline{\Psi(\mathbf{x},t)} \int d^3\mathbf{k}A(\mathbf{k})e^{-i\omega(\mathbf{k})t}\frac{\partial}{\partial k_j}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \\
&\overset{*}{=} i(2\pi)^{-3/2}\int d^3\mathbf{x}\overline{\Psi(\mathbf{x},t)} \int d^3\mathbf{k}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}\frac{\partial}{\partial k_j}(A(\mathbf{k})e^{-i\omega(\mathbf{k})t}) \\
&= i\int d^3\mathbf{k}\frac{\partial}{\partial k_j}(A(\mathbf{k})e^{-i\omega(\mathbf{k})t})\; \underbrace{(2\pi)^{-3/2}\int d^3\mathbf{x}\overline{\Psi(\mathbf{x},t)e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}}}_{=\overline{A(\mathbf{k})}e^{i\omega(\mathbf{k})t}} \\
&= i\int d^3\mathbf{k}\;\overline{A(\mathbf{k})}e^{i\omega(\mathbf{k})t}\frac{\partial}{\partial k_j}(A(\mathbf{k})e^{-i\omega(\mathbf{k})t})\;,
\end{aligned}$$

donde, en $\overset{*}{=}$ al integrar por partes hemos eliminado el término de borde suponiendo que $|A(\mathbf{k})| \to 0$ cuando $|\mathbf{k}| \to \infty$. Por lo tanto,

$$\langle \mathbf{x}\rangle(t) = i\int \overline{A(\mathbf{k})}(\nabla A)(\mathbf{k})\; d^3\mathbf{k} \;+\; t\int |A(\mathbf{k})|^2(\nabla\omega)(\mathbf{k})\; d^3\mathbf{k}\;,$$

que parece una ecuación de movimiento libre Newtoniana con velocidad

$$\frac{d}{dt}\langle x\rangle = \int |A(\mathbf{k})|^2(\nabla\omega)(\mathbf{k})\; d^3\mathbf{k}\;.$$

El miembro derecho es el valor esperado de la velocidad de grupo del paquete de ondas. Si suponemos que esta velocidad es igual a la velocidad $\mathbf{v}$ de la partícula, y usamos la relación de de Broglie $\hbar\mathbf{k} = \mathbf{p}$ $(= m\mathbf{v})$ entonces obtenemos

$$\nabla\omega = \hbar\mathbf{k}/m \;\;\&\;\; \omega(\mathbf{k}) = \frac{\hbar\mathbf{k}^2}{2m} + const.$$

y nada nos impide tomar esa constante de integración igual a cero.
Inversamente, si la relación de dispersión es

$$\omega(\mathbf{k}) = \frac{\hbar \mathbf{k}^2}{2m}$$

entonces la velocidad de grupo del paquete (1.1) coincide con la velocidad de la partícula. Con esta relación de dispersión es inmediato verificar que el paquete es solución de la ecuación de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_t}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi_t \ ,$$

donde hemos escrito Ψ_t para la función sobre $\mathbb{R}^3$ dada por $\mathbf{x} \mapsto \Psi(\mathbf{x}, t)$.

1.3. Transformación de Fourier – La representación del momento

Para funciones apropiadas f definidas en $\mathbb{R}^n$, la transformada de Fourier $\widetilde{f}$ está definida por

$$\widetilde{f}(\mathbf{k}) = (2\pi)^{-n/2} \int_{\mathbb{R}^n} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} f(\mathbf{r}) d^n\mathbf{r} \ . \tag{1.2}$$

Usamos también la notación $\mathcal{F}f \equiv \widetilde{f}$. La fórmula de inversión es

$$f(\mathbf{r}) = (2\pi)^{-n/2} \int_{\mathbb{R}^n} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \widehat{f}(\mathbf{k}) d^n\mathbf{k} \ .\text{[1]} \tag{1.3}$$

Para que las fórmulas (1.2) y (1.3) tengan sentido, se necesitan obviamente ciertas condiciones sobre las funciones a las cuales se quiere aplicar estas fórmulas. Es un hermoso resultado del análisis clásico que empezando con (1.2) y (1.3) se puede extender la transformación de Fourier a un mapa lineal e isométrico, también denotado por $\mathcal{F}$, del espacio de Hilbert $L^2(\mathbb{R}^n)$ en si mismo que preserva el producto escalar canónico dado por

$$\langle f, g \rangle := \int_{\mathbb{R}^n} \overline{f(\mathbf{r})} g(\mathbf{r}) \, d^n\mathbf{r} \ .$$

Se tiene en efecto la igualdad de Plancherel

$$\int_{\mathbb{R}^n} |f(\mathbf{r})|^2 d^n\mathbf{r} = \int_{\mathbb{R}^n} |(\mathcal{F}f)(\mathbf{k})|^2 d^n\mathbf{k}$$

[1] Notese que la fórmula para la anti-transformada involucra un cambio de signo en el exponente. Con el operador de paridad Π dado por

$$(\Pi f)(\mathbf{r}) = f(-\mathbf{r}) \ ,$$

y que satisface $\Pi^2 = \Pi \circ \Pi = I$, se tiene –formalmente, sin preocuparse por las condiciones sobre las funciones que permiten los manipuleos necesarios– las relaciónes

$$\mathcal{F}^{-1} = \Pi \circ \mathcal{F} = \mathcal{F} \circ \Pi \ , \ \ \mathcal{F} = \Pi \circ \mathcal{F}^{-1} = \mathcal{F}^{-1} \circ \Pi \ , \ \ \mathcal{F}^2 = \left(\mathcal{F}^{-1}\right)^2 = \Pi \ ;$$

y por ende $\mathcal{F}^4 = I$.

o, más generalmente,

$$\langle f, g\rangle = \langle \mathcal{F}f, \mathcal{F}g\rangle \tag{1.4}$$ [2].

Recordamos otra propiedad útil de la transformación de Fourier. La convolución de dos funciones $f \star g$ está definida por

$$(f \star g)(\mathbf{r}) = \int_{\mathbb{R}^n} f(\mathbf{r}-\mathbf{x})g(\mathbf{x})d^n\mathbf{x} \ .$$

Observe que $f \star g = g \star f$. Se tiene

$$\mathcal{F}(fg) = (2\pi)^{-n/2}((\mathcal{F}f) \star (\mathcal{F}g)) \ , \ \ \mathcal{F}(f \star g) = (2\pi)^{n/2}(\mathcal{F}f)(\mathcal{F}g) \ .$$

A una función de onda Ψ, función de coordenadas espaciales $\mathbf{r}$ y del tiempo, la transformación de Fourier –con respecto a la variable espacial– asocia (biunivocamente) una función

$$\widetilde{\Psi}(\mathbf{k}, t) = (2\pi)^{n/2} \int_{\mathbb{R}^n} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\psi(\mathbf{r}, t)d^n\mathbf{r}$$

que satisface entonces la ecuación de Schrödinger transformada

$$i\hbar\frac{\partial\widetilde{\Psi}}{\partial t} = i\hbar\frac{\partial\mathcal{F}\Psi}{\partial t} = \mathcal{F}\left(i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}\right) = \mathcal{F}H\Psi = \mathcal{F}H\mathcal{F}^{-1}\mathcal{F}\Psi = \left(\mathcal{F}H\mathcal{F}^{-1}\right)\widetilde{\Psi} \ .$$

Por lo tanto,

$$i\hbar\frac{\partial\widetilde{\Psi}}{\partial t} = \mathcal{F}H\mathcal{F}^{-1}\widetilde{\Psi} \ , \ \ \widetilde{\Psi}(\mathbf{k}, t_o) = \widetilde{\Psi_o}(\mathbf{k}) \ .$$

La correspondencia es tal que $\Psi(\cdot, t)$ es de módulo cuadrado integrable si y solo si $\widetilde{\Psi}(\cdot, t)$ lo es. Obtenemos asi otra "representación" del estado del sistema en términos de $\widetilde{\Psi}$. ¿Cuales son las características de esta representación, llamada representación del momento?

En el caso unidimensional $n = 1$, tenemos, denotando por $'$ la derivada,

$$\begin{aligned}(\mathcal{F}\Psi')(k) &= (2\pi)^{-1/2}\int_{\mathbb{R}} e^{-ikx}\psi'(x)dx = -(2\pi)^{-1/2}\int_{\mathbb{R}}(-ik)e^{-ikx}\psi(x)dx \\ &= ik(2\pi)^{-1/2}\int_{\mathbb{R}} e^{-ikx}\psi(x)dx\end{aligned}$$

por la fórmula de integración por partes y suponiendo que $\psi(x) \asymp 0$ para $|x| \to \infty$; pero entonces

$$(\mathcal{F}\Psi')(k) = ik\mathcal{F}\Psi \ .$$

El cálculo es idéntico en cualquier dimensión para cada una de las derivadas parciales, con lo cual:

$$\mathcal{F}\nabla = i\widehat{\mathbf{k}}\mathcal{F} \ , \ \ \mathcal{F}\nabla\mathcal{F}^{-1} = i\widehat{\mathbf{k}} \ ,$$

[2] En general, $\mathcal{F}f$ está definida por el límite en norma para $R \to \infty$ de la fórmula (1.3) aplicada a la función f_R que es igual a f en la bola de radio R y cero fuera de ella.

donde $\widehat{\mathbf{k}}$ es un vector cuyas n componentes $\widehat{k_j}$ son los operadores de multiplicación por k_j, $j = 1, 2, \cdots, n$,

$$(\widehat{k_j} f)(\mathbf{k}) = k_j f(\mathbf{k}) \ .$$

Esto se puede re-expresar como

$$\mathcal{F}\widehat{\mathbf{p}}\mathcal{F}^{-1} = \hbar\widehat{\mathbf{k}} \tag{1.5}$$

si introducimos el operador

$$\widehat{\mathbf{p}} := -i\hbar\nabla \ , \quad (\widehat{\mathbf{p}}f)(\mathbf{r}) := -i\hbar(\nabla f)(\mathbf{r}) \ . \tag{1.6}$$

Análogamente,

$$(\mathcal{F}\widehat{r_j}f)(\mathbf{k}) = (2\pi)^{-n/2}\int e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}(\widehat{r_j}f)(\mathbf{r})d^n\mathbf{r} = (2\pi)^{-n/2}\int e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} r_j f(\mathbf{r})d^n\mathbf{r}$$

$$= (2\pi)^{-n/2}\int \left(r_j e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\right) f(\mathbf{r})d^n\mathbf{r} = (2\pi)^{-n/2}\int \left(i\frac{\partial e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{\partial k_j}\right) f(\mathbf{r})d^n\mathbf{r}$$

$$= i\frac{\partial}{\partial k_j}\left((2\pi)^{-n/2}\int e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} f(\mathbf{r})d^n\mathbf{r}\right) = i\frac{\partial}{\partial k_j}(\mathcal{F}f)(\mathbf{k}) \ ;$$

o sea:

$$\mathcal{F}\widehat{r_j} = i\frac{\partial}{\partial k_j}\mathcal{F} \ , \quad \mathcal{F}\widehat{r_j}\mathcal{F}^{-1} = i\frac{\partial}{\partial k_j} \ .$$

El cálculo siendo idéntico para cualquier componente, obtenemos

$$\mathcal{F}\widehat{\mathbf{r}}\mathcal{F}^{-1} = i\nabla \ . \tag{1.7}$$

Recordando que en la representación de Schrödinger usual basada en Ψ, la posición está representada por el operador posición $\widehat{\mathbf{r}}$ y el momento por el operador momento $\widehat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$, de tal manera que la esperanza matemática o valor esperado de cualquier función f de la posición viene dada por

$$\langle f(\mathbf{r})\rangle_{\rho_\Psi} = \int f(\mathbf{r})|\Psi(\mathbf{r},t)|^2 d^n\mathbf{r} \overset{!}{=} \langle \Psi, f(\widehat{\mathbf{r}})\Psi\rangle \ ;$$

las fórmulas (1.5) y (1.7) indican que en la representación obtenida por transformación de Fourier, la posición está representada por el operador $i\nabla$ y el momento por el operador $\hbar\widehat{\mathbf{k}}$.

Además,

$$\int_{\mathbb{R}^n} \hbar k_j |\widetilde{\Psi}(\mathbf{k})|^2 d^n\mathbf{k} = \hbar\langle\widetilde{\Psi}, \widehat{k_j}\widetilde{\Psi}\rangle = \hbar\langle\mathcal{F}\Psi, \widehat{k_j}\mathcal{F}\Psi\rangle = \hbar\langle\mathcal{F}\Psi, \mathcal{F}\mathcal{F}^{-1}\widehat{k_j}\mathcal{F}\Psi\rangle$$

$$= \hbar\langle\Psi, \mathcal{F}^{-1}\widehat{k_j}\mathcal{F}\Psi\rangle = \langle\Psi, \widehat{p_j}\Psi\rangle \ ,$$

con lo cual podemos interpretar consistentemente a $|\widetilde{\Psi}(\mathbf{k},t)|^2$ como densidad de probabilidad para el momento dividido por $\hbar$, y también garantizar que los valores esperados de funciones g del momento se obtienen directamente de la representación Ψ por medio de la fórmula

$$\langle g(\hbar\mathbf{k})\rangle_{\rho_{\widetilde{\Psi}}} = \int_{\mathbb{R}^n} g(\hbar\mathbf{k})|\widetilde{\Psi}(\mathbf{k})|^2 d^n\mathbf{k} = \langle\Psi, g(\widehat{\mathbf{p}})\Psi\rangle \ .$$

1.4. Movimiento libre

Consideramos una partícula de masa m moviendose libremente, i.e., sin fuerzas que actuen sobre ella, en n dimensiones. La función de Hamilton clásica es entonces $\mathbf{p}^2/(2m)$ y, de acuerdo a la regla de cuantización,

$$\frac{\mathbf{p}^2}{2m} \rightsquigarrow -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta \;;$$

donde Δ es el Laplaciano n-dimensional. El operador Hamiltoniano es $\widehat{H} = \widehat{\mathbf{p}}^2/(2m) = -(\hbar^2/2m)\Delta$. Ya que

$$\mathcal{F}\widehat{\mathbf{p}}^2\mathcal{F}^{-1} = \left(\mathcal{F}\widehat{\mathbf{p}}\mathcal{F}^{-1}\right)\cdot\left(\mathcal{F}\widehat{\mathbf{p}}\mathcal{F}^{-1}\right) = \left(\hbar\widehat{\mathbf{k}}\right)\cdot\left(\hbar\widehat{\mathbf{k}}\right) = \hbar^2\widehat{\mathbf{k}}^2\;,\;\; \mathcal{F}\Delta\mathcal{F}^{-1} = -\widehat{\mathbf{k}}^2\;,$$

la ecuación de Schrödinger para una partícula libre en la representación del momento es

$$i\hbar\frac{\partial\widetilde{\Psi}}{\partial t} = \frac{\hbar^2}{2m}\widehat{\mathbf{k}}^2\widetilde{\Psi}\;,\;\; i.e.,\;\; i\hbar\frac{\partial\widetilde{\Psi}}{\partial t}(\mathbf{k},t) = \frac{\hbar^2}{2m}\mathbf{k}^2\widetilde{\Psi}(\mathbf{k},t)\;.$$

Esta ecuación diferencial parcial es separable y trivialmente soluble

$$\ln(\widetilde{\Psi}(\mathbf{k},t)) + C(\mathbf{k}) = -\frac{i\hbar\mathbf{k}^2 t}{2m}\;,$$

o sea

$$\widetilde{\Psi}(\mathbf{k},t) = \exp\left(-\frac{i\hbar\mathbf{k}^2(t-t_o)}{2m}\right)\widetilde{\Psi}(\mathbf{k},t_o)\;,$$

donde hemos determinado la constante de integración con la condición inicial. Pasando a la representación del momento hemos eliminado las derivadas parciales espaciales lo que simplifica enormemente la ecuación de Schrödinger.

Aplicando la transformación inversa,

$$\Psi(\mathbf{r},t) = (\mathcal{F}^{-1}\widetilde{\Psi})(\mathbf{r},t) = (2\pi)^{-n/2}\int_{\mathbb{R}^n} e^{i\mathbf{r}\cdot\mathbf{k}}\widetilde{\Psi}(\mathbf{k},t)d^n\mathbf{k}\;,$$

o sea

$$\Psi(\mathbf{r},t) = (2\pi)^{-n/2}\int_{\mathbb{R}^n} e^{i\mathbf{r}\cdot\mathbf{k}-i\hbar\mathbf{k}^2 t/(2m)}\widetilde{\Psi}(\mathbf{k},0)d^n\mathbf{k}\;. \tag{1.8}$$

Esta expresión puede usarse como punto de partida para obtener fórmulas aproximadas para el desarrollo temporal a tiempos cortos. Por ejemplo la siguiente, que es la menos sofisticada: suponiendo que la densidad de momento inicial es apreciablemente distinta de cero en una bola de radio Δk alrededor de algún valor $\mathbf{k}_o$,

$$\widetilde{\Psi}(\mathbf{k}) \approx 0\;,\quad \text{para } |\mathbf{k}-\mathbf{k}_o| \geq \Delta k\;,$$

y que

$$\hbar t(\Delta k)^2/(2m) \ll 1\;,$$

tendremos, con $\mathbf{k}^2 = (\mathbf{k}-\mathbf{k}_o)^2 + 2\mathbf{k}_o\cdot\mathbf{k} - \mathbf{k}_o^2 \approx 2\mathbf{k}_o\cdot\mathbf{k} - \mathbf{k}_o^2$, que

$$\Psi(\mathbf{r},t) \approx e^{i\hbar t\mathbf{k}_o^2/(2m)}(2\pi)^{-n/2}\int_{\mathbb{R}^n} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\hbar t\mathbf{k}_o/m)}\widetilde{\Psi}(\mathbf{k},0)d^n\mathbf{k} = e^{i\hbar t\mathbf{k}_o^2/(2m)}\Psi\left(\mathbf{r}-\frac{\hbar\mathbf{k}_o t}{m},0\right)\ ;$$

salvo el factor $e^{i\hbar t\mathbf{k}_o^2/(2m)}$ que desaparece al tomar el módulo cuadrado, la amplitud se desplaza sin deformación alguna con velocidad $\mathbf{v}_o = \hbar\mathbf{k}_o/m$, o sea $|\Psi(\mathbf{r},t)|^2 \approx |\Psi(\mathbf{r}-\mathbf{v}_o t)|^2$.

Finalmente, obtenemos una expresión para la función de onda en términos de la condición inicial. Notando que $\widetilde{\Psi}(\mathbf{k},t)$ es producto de dos funciones de $\mathbf{k}$ ya que $\widetilde{\Psi}(\mathbf{k},t) = g(\mathbf{k},t)\widetilde{\Psi}(\mathbf{k},0)$, con $g(\mathbf{k},t) = \exp\left(-i\hbar\mathbf{k}^2 t/(2m)\right)$, obtenemos

$$\Psi(\cdot,t) = \mathcal{F}^{-1}\Big(g(\cdot,t)\widetilde{\Psi}(\cdot,0)\Big) = \Pi\mathcal{F}\Big(g(\cdot,t)\widetilde{\Psi}(\cdot,0)\Big) = (2\pi)^{-n/2}\Pi\left(\mathcal{F}g(\cdot,t)\right)\star\Big(\mathcal{F}\widetilde{\Psi}(\cdot,0)\Big)$$

$$= (2\pi)^{-n/2}\Pi(\widetilde{g}(\cdot,t))\star(\mathcal{F}^2\Psi(\cdot,0)) = (2\pi)^{-n/2}\Pi(\widetilde{g}(\cdot,t))\star(\Pi\Psi(\cdot,0)\ ;$$

i.e.,

$$\Psi(\mathbf{r},t) = (2\pi)^{-n/2}(\widetilde{g}(\cdot,t)\star(\Pi\Psi)(\cdot,0))(-\mathbf{r}) = (2\pi)^{-n/2}\int_{\mathbb{R}^n}\widetilde{g}(-\mathbf{r}-\mathbf{x},t)(\Pi\Psi)(\mathbf{x},0)d^n\mathbf{x}$$

$$= (2\pi)^{-n/2}\int_{\mathbb{R}^n}\widetilde{g}(-\mathbf{r}-\mathbf{x},t)\Psi(-\mathbf{x},0)d^n\mathbf{x} = (2\pi)^{-n/2}\int_{\mathbb{R}^n}\widetilde{g}(\mathbf{x}-\mathbf{r},t)\Psi(\mathbf{x},0)d^n\mathbf{x}$$

$$= (2\pi)^{-n/2}\int_{\mathbb{R}^n}(\mathcal{F}^{-1}g)(\mathbf{r}-\mathbf{x},t)\Psi(\mathbf{x},0)d^n\mathbf{x}\ .$$

Esta fórmula presenta a Ψ en términos de la convolución de la anti-transformada de Fourier de g con la condición inicial. El cálculo de $\widetilde{g}$ no es complicado[3] y se obtiene:

$$\Psi(\mathbf{r},t) = \left(\frac{-im}{ht}\right)^{n/2}\int_{\mathbb{R}^n}\exp\left(\frac{im|\mathbf{r}-\mathbf{x}|^2}{2\hbar t}\right)\ \Psi(\mathbf{x},0)\,d^n\mathbf{x}\ . \tag{1.9}$$

De esta expresión exacta, se obtiene la siguiente expresión asintótica

$$\Psi(\mathbf{r},t) \overset{|t|\to\infty}{\asymp} \left(\frac{-im}{\hbar t}\right)^{n/2}\exp\left(\frac{im\mathbf{r}^2}{2\hbar t}\right)\widetilde{\Psi}(m\mathbf{r}/\hbar t,0)\ ; \tag{1.10}$$

más precisamente, si $\Psi(\cdot,0)$ –o lo que es lo mismo $\widetilde{\Psi}(\cdot,0)$– es de módulo cuadrado integrable,

$$\lim_{|t|\to\infty}\int_{\mathbb{R}^n}\left|\Psi(\mathbf{r},t) - (-im/(\hbar t))^{n/2}e^{im\mathbf{r}^2/(2\hbar t)}\widetilde{\Psi}(m\mathbf{r}/\hbar t,0)\right|^2 d^n\mathbf{r} = 0\ .$$

Esta fórmula asintótica indica que para $|t|$ grande la densidad de probabilidad para la posición $\mathbf{r}$ al tiempo t es aproximadamente

$$\left(\frac{m}{\hbar t}\right)^n|\widetilde{\Psi}(m\mathbf{r}/\hbar t,0)|^2\ ;$$

[3]Calcule la transformada de Fourier de $\exp(-(\epsilon-i)\mathbf{k}^2)$ y luego tome el límite $\epsilon\to 0$.

o sea, proporcional a la probabilidad de que el momento inicial sea $m\mathbf{r}/t$ y decayendo como t^{-n} en cualquier punto. Observese que esta fórmula asintótica preserva la normalización:

$$\int_{\mathbb{R}^n} (m/\hbar t)^n |\widetilde{\Psi}(m\mathbf{r}/\hbar t, 0)|^2 d^n\mathbf{r} = \int_{\mathbb{R}^n} |\widetilde{\Psi}(\mathbf{y}, 0)|^2 d^n\mathbf{y} = \int_{\mathbb{R}^n} |\Psi(\mathbf{y}, 0)|^2 d^n\mathbf{y} \ .$$

Damos ahora la demostración de (1.10). Sea $\Phi(\mathbf{r}, t) = \left(\frac{-im}{\hbar t}\right)^{n/2} \exp\left(\frac{im|\mathbf{r}|^2}{2\hbar t}\right) \widetilde{\Psi}(m\mathbf{r}/\hbar t)$. Entonces, usando las definiciones y dejando t fijo,

$$\Psi(\mathbf{r}, t) - \phi(\mathbf{r}, t) = (-im/\hbar t)^{n/2} e^{im\mathbf{r}^2/(2\hbar t)} (2\pi)^{-n/2} \int_{\mathbb{R}^n} e^{-im\mathbf{r}\cdot\mathbf{x}/(\hbar t)} (e^{im\mathbf{x}^2/(2\hbar t)} - 1) \Psi(\mathbf{x}) d^n\mathbf{x}$$

$$= (-im/\hbar t)^{n/2} e^{im\mathbf{r}^2/(2\hbar t)} \widetilde{G}(m\mathbf{r}/(\hbar t)) \ ,$$

donde

$$G(\mathbf{x}) = (e^{im\mathbf{x}^2/(2\hbar t)} - 1) \Psi(\mathbf{x}) \ .$$

Luego,

$$\| \Psi(\cdot, t) - \phi(\cdot, t) \|^2 = (m/(\hbar t))^n \| \widetilde{G}((m/(\hbar t)\cdot) \|^2 = (m/(\hbar t))^n \int_{\mathbb{R}^n} |\widetilde{G}((m/(\hbar t)\mathbf{r})|^2 d^n\mathbf{r}$$

$$= \int_{\mathbb{R}^n} |\widetilde{G}(\mathbf{r})|^2 d^n\mathbf{r} = \int_{\mathbb{R}^n} |G(\mathbf{x})|^2 d^n\mathbf{x} = \| G \|^2 \ .$$

Por lo tanto, para ver que $\| \Psi(\cdot, t) - \Phi(\cdot, t) \| \to 0$ para $|t| \to \infty$ basta verificar que $\| G \| \to 0$. Ahora,

$$|G(\mathbf{x})|^2 = |e^{im\mathbf{x}^2/(2\hbar t)} - 1|^2 |\Psi(\mathbf{x})|^2 \ ,$$

y

$$|e^{im\mathbf{x}^2/(2\hbar t)} - 1| = |\int_0^{m\mathbf{x}^2/(2\hbar t)} e^{iu} du| \leq \int_0^{m\mathbf{x}^2/(2\hbar |t|)} |e^{iu}| du = m\mathbf{x}^2/(2\hbar|t|) \ .$$

Con lo cual

$$\| G \|^2 = \int_{\mathbb{R}^n} |G(\mathbf{x})|^2 d^n\mathbf{x} \leq (m/(2\hbar t))^2 \int_{\mathbb{R}^n} |\mathbf{x}^2 \Psi(\mathbf{x})|^2 d^n\mathbf{x} \ ,$$

y, siempre y cuando $\int_{\mathbb{R}^n} |\mathbf{x}^2\Psi(\mathbf{x})|^2 d^n\mathbf{x} = \| \widehat{\mathbf{x}}^2\Psi \|^2$ exista, obtenemos lo que queremos. Si ahora, no es cierto que $\widehat{\mathbf{x}}^2\Psi$ es de módulo cuadrado integrable, entonces procedemos por el siguiente método (útil y frecuente). Supongase que dado $\epsilon > 0$ arbitrario, hay Φ de módulo cuadrado integrable tal que: 1) $\|\Psi - \Phi\| < \epsilon$; 2) $\mathbf{x} \mapsto |\mathbf{x}^2\Phi(\mathbf{x})|^2$ es integrable. Entonces con $H(\mathbf{x}) = (e^{im\mathbf{x}^2/(2\hbar t)} - 1)\Phi(\mathbf{x})$ tenemos

$$|G(\mathbf{x}) - H(\mathbf{x})| = |e^{im\mathbf{x}^2/(2\hbar t)} - 1||\Psi(\mathbf{x}) - \Phi(\mathbf{x})| \leq 2|\Psi(\mathbf{x}) - \Phi(\mathbf{x})| \ ,$$

luego

$$\| G - H \| \leq 2 \| \Psi - \Phi \| \ .$$

Como,

$$\| G \| = \| G - H + H \| \leq \| G - H \| + \| H \| \ .$$

Dado $\epsilon > 0$ podemos elegir Φ tal que $\| \Psi - \Phi \| \leq \epsilon/4$ y luego $|t|$ lo suficientemente grande para que $\| H \| \leq \epsilon/2$, con lo cual $\| G \| \leq \epsilon$, lo que demostraría la fórmula asintótica. Pero la existencia de Φ con las propiedades 1) & 2) está garantizada ya que las funciones de decaimiento rápido $\mathcal{S}(\mathbb{R}^n)$ son densas en $L^2(\mathbb{R}^n)$ [4].

Volviendo a (1.8), observese que las funciones

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t) = (2\pi)^{-n/2} e^{-i\hbar\mathbf{k}^2 t/(2m)} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} ,$$

o sea ondas planas de vector de onda $\mathbf{k}$ y frecuencia angular $\omega(\mathbf{k}) = \hbar\mathbf{k}^2/(2m)$, son soluciones estacionarias de la ecuación de Schrödinger en la representación de posición ya que

$$i\hbar\frac{\partial\Psi_{\mathbf{k}}}{\partial t}(\mathbf{r}, t) = (\hbar^2\mathbf{k}^2/(2m))\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t) = \frac{-\hbar^2}{2m}(\Delta\psi_{\mathbf{k}})(\mathbf{r}, t) .$$

Observese que $\Psi_{\mathbf{k}}$ no es de módulo cuadrado integrable por lo cual estas soluciones estacionarias no permiten interpretación como estados de partículas (masivas). (1.8) no es otra cosa que una superposición (continua) de estas soluciones estacionarias con peso $\widetilde{\Psi}$. Y esta superposición será interpretable como densidad de probabilidad en posición (i.e., de módulo cuadrado integrable) si $\widetilde{\Psi}$ lo es como densidad de probabilidad en momento.

[4] Hay casos particulares más simples. Si $\mathbf{x} \mapsto |\mathbf{x}^2\Psi(\mathbf{x})|^2$ no es integrable en el infinito, podemos proceder directamente introduciendo $\Psi_N(\mathbf{x}) = \Psi(\mathbf{x})$ para $\mathbf{x}^2 \leq N^2$ y cero sino. Tendremos que

$$\| \Psi - \Psi_N \| \stackrel{N\to\infty}{\longrightarrow} 0 .$$

Además, $\widehat{\mathbf{x}}^2\Psi_N$ si es de módulo cuadrado integrable.
Si $\mathbf{x} \mapsto |\mathbf{x}^2\Psi(\mathbf{x})|^2$ no es integrable en algún punto $\mathbf{x}_o$ podemos tomar $\Psi_N(\mathbf{x}) = \Psi(\mathbf{x})$ para $\mathbf{x}$ fuera de la bola de radio N alrededor de $\mathbf{x}_o$ y $\Psi_N \equiv 0$ en esa bola. Etc., etc.. El argumento sigue como antes.