FORMALISMO

· Daremos una serie de postulados y teoremas que nos ayudarán a construir toda la mecánica cuántica.

POSTULADOS

→ $\psi(x,t)$ → 1 partícula, 1D
→ $\psi(\vec{r},t)$ → 1 partícula, 3D
→ $\psi(\vec{r}_1,\dots,\vec{r}_N,t)$ → N partículas

Postulado 1: todo estado cuántico viene caracterizado por una función ψ, que llamamos función de onda. En general, para N grados de libertad, $\psi = \psi(q_1, \dots, q_N, t)$.

Estas funciones:

· Son, en general, complejas.

· Les pedimos que sean:

1- Continuas
2- Finitas
3- Monovaluadas

tanto ψ como $\dfrac{\partial\psi}{\partial q_i}$

· Deben ser normalizables (de cuadrado sumable o integrable):

$$\int_{\forall q} |\psi(q_1, \dots, q_N, t)|^2 \, d^N q < \infty$$

· Esto significa:

– La normalizabilidad se pide para que el sistema se encuentre en algún lugar del espacio (así, se puede hacer que esta probabilidad sea 1)

– La continuidad y todas las propiedades se piden por sensatez

· Con todos estos requisitos, las funciones de onda tienen una estructura matemática denominada **espacio de Hilbert** → recordemos, un espacio vectorial con producto escalar completo

→ +: suma de funciones
→ ·: producto por complejos

- Este espacio en el que trabajamos es un poco capcioso, pues es de dimensión infinita.

- El producto escalar es (ϕ, ψ)

postulado de Born (o interpretación de Born)

Postulado 2: $|\psi(q_1, \dots, q_N, t)|^2$ es la densidad de probabilidad de presencia del sistema.

- Además, $|\psi|^2 d^N q$ es la probabilidad de que el sistema se encuentre entre $\{q_i\}$ y $\{q_i + dq_i\}$

Postulado 3: La función de onda evoluciona en el tiempo según la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo:

$$\hat{H}\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}$$

con $\hat{H}$ un operador que depende del sistema.

Postulado 4: a cada cantidad física observable se le asocia un operador lineal hermítico, que actúa sobre las funciones de onda.

Todos los operadores se construyen a partir de los operadores básicos de posición y momento. Para una partícula en $\mathbb{R}^3$:

$$\begin{cases} \hat{x}\psi = x\psi \\ \hat{y}\psi = y\psi \\ \hat{z}\psi = z\psi \end{cases} \qquad \begin{cases} \hat{p}_x\psi = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\psi \\ \hat{p}_y\psi = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial y}\psi \\ \hat{p}_z\psi = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial z}\psi \end{cases}$$

o, abreviado

$$\hat{\vec{r}}\psi = \vec{r}\psi$$

abreviado

$$\hat{\vec{p}}\psi = \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}\psi$$ → esto ES UNA NOTACIÓN

Si hay N partículas, habrá 3N operadores básicos de posición y 3N operadores básicos de momento.

· Visto esto, el Hamiltoniano ya no tiene misterio: es un operador más. Concretamente:

· Partícula en 1D: $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V} \Rightarrow$ Ec. de Schrödinger: $-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial \psi}{\partial x} + V(x)\psi = i\hbar\frac{\partial \psi}{\partial t}$

· Partícula en 3D: $\hat{H} = \frac{1}{2m}\left(\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2\right) + \hat{V}$

$$\Downarrow$$

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

· 2 partículas en 3D: $\hat{H} = \frac{1}{2m_1}\left(\hat{p}_{1x}^2 + \hat{p}_{1y}^2 + \hat{p}_{1z}^2\right) + \frac{1}{2m_2}\left(\hat{p}_{2x}^2 + \hat{p}_{2y}^2 + \hat{p}_{2z}^2\right) + \hat{V}$

$$\Downarrow$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla_1^2\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,t) - \frac{\hbar^2}{2m_2}\nabla_2^2\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,t) + V(\vec{r}_1,\vec{r}_2)\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,t) =$$

$$= i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,t)$$

· Nótese que esto nos entrega aún más la ecuación independiente del tiempo:

· Partícula en 1D: $\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V(x)\right]\psi(x) = E\,\psi(x)$

· Partícula en 3D: $\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})\right]\psi(\vec{r}) = E\,\psi(\vec{r})$

Postulado 5: Si en un sistema cuántico se mide una cantidad física A, los únicos resultados posibles son los correspondientes al espectro del operador asociado $\hat{A}$.
Lineal discreto (hay cuantización) o continuo

· Como los operadores son hermíticos, se obtendrán siempre números reales.

Antes del sexto postulado, hace falta un teorema:

Teorema: Sea $\hat{A}$ un operador hermítico de espectro discreto.

Entonces, el conjunto de funciones propias $\{\phi_n\}$ forma una base del espacio de Hilbert $\mathcal{H}$:

$$\forall \psi \in \mathcal{H} \; ; \; \psi = \sum_n c_n \phi_n \; ; \text{ con } c_n \in \mathbb{C}$$

· Nótese que la base resulta ser ortogonal $\Rightarrow$ puedo ortonormalizar: $(\phi_n, \phi_{n'}) = \delta_{nn'}$. Y, en este caso, $c_n = (\phi_n, \psi)$. En general, $c_n = \dfrac{(\phi_n, \psi)}{(\phi_n, \phi_n)}$

Postulado 6: Sea un sistema en un estado ψ sobre el que se realiza la medida de A. Si expandimos ψ en la base propia de $\hat{A}$: $\psi = \sum_n c_n \phi_n$, la probabilidad de medir el valor propio a_n es $P(a_n) = \underbrace{\dfrac{|c_n|^2}{(\psi,\psi)}}_{1 \text{ si normalizo } \psi} = \dfrac{|c_n|^2}{\sum_m |c_m|^2}$. Y, ~~en general~~, $|c_n|^2 = \dfrac{|(\phi_n,\psi)|^2}{(\phi_n,\phi_n)}$ (igualdad sólo si ϕ_n están normalizadas) ($(\phi_n,\phi_n) \to$ 1 si normalizo ϕ_n)

En realidad, $P(a_n) = \dfrac{|c_n|^2 (\phi_n,\phi_n)}{\sum_m |c_m|^2 (\phi_m,\phi_m)}$. Si ϕ_n están normalizadas, $P(a_n) = \dfrac{|(\psi,\phi_n)|^2}{\sum |(\psi,\phi_n)|^2}$

· Ya dimos argumentos de plausibilidad

· Intuitivamente, cuanto $\underbrace{\text{mayor sea la proyección de } \psi \text{ sobre } \phi_n}_{\text{más se parezca } \psi \text{ a } \phi_n}$, mayor es la probabilidad de a_n.

· Generalicemos esto a espectros continuos:

Teorema: Sea $\hat{A}$ un operador hermítico de espectro continuo.

Entonces, el conjunto de funciones propias $\{\phi_\alpha\}$ forma una "base" del espacio de Hilbert $\mathcal{H}$, en el sentido:

$$\forall \psi \in \mathcal{H} \; ; \; \psi = \int_{\text{rg}\,\alpha} c(\alpha)\, \phi_\alpha \, d\alpha \; ; \text{ con } c(\alpha) \text{ funciones complejas}$$

(ψ y ϕ_α dependen de $\vec{r}, t \ldots$)

· Aquí la ortogonalidad es más sutil:

$$(\phi_\alpha, \phi_\beta) = 0 \quad \forall \alpha \neq \beta$$

y la ortonormalidad aún más. Se puede hacer (multiplicando por cte.):

$$\boxed{(\phi_\alpha, \phi_\beta) = \delta(\alpha - \beta)}$$ (relación de ortonormalidad en el sentido amplio)

Postulado 6': las probabilidades de que al medir A, siendo $\hat{A}$ de espectro continuo, se obtenga el valor propio a_α, son:

$$\underbrace{P(\alpha)\,d\alpha}_{\text{Probabilidad de encontrar valores entre } \alpha \text{ y } \alpha + d\alpha} = \frac{|C(\alpha)|^2 d\alpha}{(\psi, \psi)} = \frac{|C(\alpha)|^2 d\alpha}{\int |C(\beta)|^2 d\beta}$$

1 si ψ está normalizada

. En general, $C(\alpha) = (\phi_\alpha, \psi)$ para ϕ_α normalizada.

De nuevo, $P(\alpha) = \dfrac{|(\phi_\alpha, \psi)|^2}{\int_{\mathbb{R}} |(\phi_\beta, \psi)|^2 d\beta}$

· Esto es la generalización plausible de una distribución de probabilidad discreta a una continua.

· De nuevo, la idea es que, cuanto más se parezca ψ a ϕ_α, más probabilidad.

· La última igualdad es inmediata: $(\phi_\beta, \psi) = \int C(\alpha) \underbrace{(\phi_\beta, \phi_\alpha)}_{\delta(\alpha - \beta)} d\alpha = C(\beta)$

( ) lineal

que $(\psi, \psi) = \int |C(\beta)|^2 d\beta$ es también sencillo y se hace de forma análoga.

Ejemplo:

$\hat{A} = \hat{x}$. La ecuación de valores propios $\hat{x}\phi_\alpha = \alpha \phi_\alpha \Rightarrow \begin{matrix} \alpha \in \mathbb{R} \\ \phi_\alpha = \delta(x - \alpha) \end{matrix}$

· $P(\alpha)\,d\alpha = |C(\alpha)|^2 d\alpha$

· Con $C(\alpha)$ t.q. $\psi(x) = \int C(\alpha) \phi_\alpha(x)\, d\alpha = \int C(\alpha)\, \delta(x - \alpha)\, d\alpha$

$\hookrightarrow \psi(\alpha)$ → los coeficientes de ψ en la base de las δ son las propias ψ

↳ Nótese que (ϕ_α, ψ)

Así, $P(\alpha)\,d\alpha = |\psi(\alpha)|^2 d\alpha$ → La interpretación de Born de la función de onda!!!

⇓

El postulado 6 contiene el 2

Ejemplo 2

$$\hat{p} \Rightarrow \{e^{ikx}\};\ k\in\mathbb{R}$$

Como es una base, puedo meter un factor para normalizar: $\hookrightarrow (\phi_k,\phi_{k'}) = \frac{1}{2\pi}\int \underbrace{e^{-ikx}}_{\text{el conjugado}} e^{ik'x}\,dx = \delta(k-k')$

$$\{\phi_k\} = \left\{\frac{e^{ikx}}{\sqrt{2\pi}}\right\} \quad k\in\mathbb{R}$$

Los valores propios son $\{\hbar k\}$

Expandimos ψ:

$$\psi(x) = \int C(k)\frac{e^{ikx}}{\sqrt{2\pi}}\,dk$$

Esto es justamente la transformada de Fourier

Así, la probabilidad de obtener p entre $\hbar k$ y $\hbar(k+dk)$ es:
"$\hbar k$"

$$P(k)dk = |g(k)|^2 dk, \text{ lo que ya sabíamos}$$

· Comentario matemático: estas bases no pertenecen al espacio de Hilbert L^2: el cuadrado de ninguna de ellas tiene integral convergente $\Rightarrow$ no son normalizables.

· Sin embargo, pese a no pertenecer al espacio de Hilbert, ¡forman base del espacio de Hilbert! Matemáticamente, es riguroso, pero conformémonos con saber que las δ y las ondas planas son casi del espacio de Hilbert; no es caso e^x, que ni por asomo; esto se parece a L^2.

$\boxed{\text{espacio de Hilbert ampliado}}$

· Físicamente, son idealizaciones: estados físicos no realizables. Nunca veremos $\psi=\delta$, pues tendría a la partícula perfectamente localizada: me podré acercar por L^2 ahí, pero eso no está en L^2.

En definitiva, son estados irrealizables que, aun así, en el límite, pese a no existir, me expanden el espacio de Hilbert.

· Esto siempre pasa en espectros continuos: un valor propio son ∞ decimales, algo irrealizable.

· **Postulado 6''**: sea el operador $\hat{A}$ de valores propios degenerados, de funciones propias $\{\phi_n^{(i)}\}_{i\in\{1,\dots,g_n\}}$ <u>ortogonalizadas</u> (vía Gram-Schmidt). Expandimos ψ a la base correspondiente:

$$\psi = \sum_n \sum_i c_n^{(i)} \phi_n^{(i)}. \text{ Entonces:}$$

igual a los coeficientes solo si normalizo $\{\phi_n^{(i)}\}$ (si no, $\sum_i |c_n^{(i)}|^2 (\phi_n^{(i)}, \phi_n^{(i)})$)

$$P(a_n) = \frac{\sum_i^{g_n} |c_n^{(i)}|^2}{(\psi, \psi)} \rightarrow 1 \text{ si } \psi \text{ está normalizada}$$

$$\text{siendo } |c_n^{(i)}|^2 = \frac{|(\phi_n^{(i)}, \psi)|^2}{(\phi_n, \phi_n)} \rightarrow 1 \text{ si } \phi_n \text{ está normalizada}$$

. Acabamos ya:

postulado de la reducción del paquete de ondas

· **Postulado 7**: sea un operador $\hat{A}$ de espectro discreto y no degenerado. Si como resultado de la medida de A, se obtiene a_n, inmediatamente después de la medida el estado cuántico pasa a ser $\frac{\phi_n}{\sqrt{(\phi_n, \phi_n)}}$.

· Veamos su plausibilidad: meto ψ a una caja negra que mide A, de v. p. a_1, a_2, a_3:

el postulado dice:

. Me quedo con el conjunto estadístico que sale por a_1. Entonces, este conjunto estadístico viene descrito por ϕ_1. Esto tiene sentido: me dice que al medir dos veces el mismo sistema, la segunda vez con seguridad me dará lo mismo.

· Este paso es discontinuo: el cambio es <u>instantáneo</u>. La discontinuidad no es de echarnos después del filtrado.

Esto contrasta con la evolución temporal normal en ausencia de medidas, regida por la ecuación de Schrödinger.

Postulado 7': Sea $\hat{A}$ un operador de espectro discreto degenerado. Si como resultado de la medida de A obtenemos a_n, tras la medida el estado pasa a ser $\psi = \dfrac{\sum_{i=1}^{g_n} c_n^{(i)} \phi_n}{\left(\sum_{i=1}^{g_n} |c_n^{(i)}|^2\right)^{1/2}}$

La hace unitaria

CONSECUENCIAS Y RESULTADOS

· Antes de nada, un par de definiciones:

<u>Definición</u>: dos operadores $\hat{A}$ y $\hat{B}$ se dice que conmutan cuando $\forall\ \psi$, $\hat{A}\hat{B}\psi = \hat{B}\hat{A}\psi$

fíjese: saco $\hat{A}$ por la izquierda y luego $\hat{B}$ por la derecha

Así, definimos el conmutador $[\hat{A},\hat{B}] \equiv \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$. Cumple (<u>útil</u>) $\boxed{[\hat{A}\hat{B},\hat{C}] = [\hat{A},\hat{C}]\hat{B} + \hat{A}[\hat{B},\hat{C}]}$

$\hat{C}^\dagger = -\hat{C}$

Un operador antihermítico para $\hat{A}$ y $\hat{B}$ hermíticos, v.p. imaginarios puros

(y es inmediatamente demostrable)

$[\hat{A},\hat{B}\hat{C}] = [\hat{A},\hat{B}]\hat{C} - \hat{B}[\hat{C},\hat{A}]$

· Hay un bello teorema:

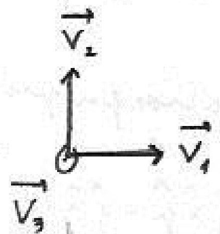
> <u>Teorema</u>: si dos operadores <u>conmutan</u>, entonces <u>existe una base</u> del espacio de Hilbert <u>de funciones propias comunes</u>.
>
> El recíproco también es cierto: si dos operadores tienen una base de autofunciones comunes, entonces conmutan.

(Demostración, si no recuerdo mal, en la relación de álgebra de 1º)

· Ojo, el teorema no dice que si tengo dos bases diferentes ya no conmutan: dice que si conmutan <u>se puede encontrar</u> tal base común. (La sutileza está en la degeneración: si no hay degeneración, las funciones van a ser iguales)

<u>Ejemplo en $\mathbb{R}^3$</u>

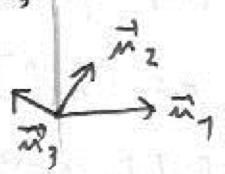
Sea un operador con estos 3 vectores propios:



$\{\vec{v}_1,\vec{v}_2\} \xrightarrow{\text{v.p.}} a_1$

$\vec{v}_3 \longrightarrow a_3$

Sea otro operador de vectores propios $\vec{u}_i$:



$\vec{u}_1 \rightarrow b_1$

$\{\vec{u}_2,\vec{u}_3\} \rightarrow b_2$

Ahora, yo puedo construir una base propia común: $\left.\begin{matrix}\vec{u}\,'_2 = \vec{v}_2 \\ \vec{u}\,'_3 = \vec{v}_3\end{matrix}\right\} \rightarrow b_2$

$\Downarrow$

CONMUTAN

Los subespacios degenerados no tienen por qué ser iguales.

· **Definición**: un conjunto de observables $\hat{A}_1, \hat{A}_2, \ldots$ forman un conjunto completo de observables que conmutan si:

Conmutan a pares ← · $\forall i, j: [\hat{A}_i, \hat{A}_j] = 0$

El cjto. de autovalores dan una autofunción única ← · La especificación de todos los autovalores de los observables determina una autofunción única; o ninguna

· Un bello teorema:

· **Teorema**: principio de incertidumbre generalizado. Sean $\hat{A}$ y $\hat{B}$ observables.

$$\Delta \hat{A} \equiv \left(\langle \hat{A}^2 \rangle - \langle \hat{A} \rangle^2 \right)^{1/2}$$

$$\Delta \hat{B} \equiv \left(\langle \hat{B}^2 \rangle - \langle \hat{B} \rangle^2 \right)^{1/2}$$

$$(\Delta \hat{A})^2 (\Delta \hat{B})^2 \geq -\frac{1}{4} \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle^2$$

↳ el valor esperado del conmutador puede ser complejo

- Lo veremos en problemas
- Notese que al calcular $\langle \ \rangle$, son referidos a estados.
- Si $\hat{A} = \hat{x}$ y $\hat{B} = \hat{p}$ (ya vimos en problemas que no conmutan):

$$(\hat{x}\hat{p} - \hat{p}\hat{x})\psi = \frac{\hbar}{i}\left(x\frac{\partial \psi}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x}(x\psi) \right) = \frac{\hbar}{i} \cdot (-\psi) = i\hbar\psi$$

Así, $[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar \Rightarrow \langle i\hbar \rangle = i\hbar$

↳ es $i\hbar$ por el operador identidad

Por tanto, $(\Delta \hat{x})^2 (\Delta \hat{p})^2 \geq -\frac{1}{4}(-\hbar^2) = \frac{\hbar^2}{4}$

$\Delta \hat{x} \Delta \hat{p} \geq \frac{\hbar}{2}$ → hemos deducido el ppo. de incertidumbre de Heisenberg!!!

· Otro teorema:

· **Teorema**: ecuación de movimiento de los observables.

el valor medio de cualquier observable $\hat{A}$ que no dependa explícitamente del tiempo verifica:

$$\frac{d}{dt}\langle \hat{A} \rangle = \frac{1}{i\hbar}\langle [\hat{A}, \hat{H}] \rangle$$

es un teorema que vale también para operadores no hermíticos (como los conmutadores, que por lo general, salvo que sean 0, no son hermíticos)

- Aunque $\hat{A}$ no depende de t, $\langle \hat{A} \rangle$ contiene al estado, que sí depende de t.

- Demostrémoslo:

$$\frac{d}{dt}\langle \hat{A} \rangle = \frac{d}{dt}(\psi(t), \hat{A}\psi(t)) = \frac{d}{dt}\int \psi^*(t)\hat{A}\psi(t)\, d^Nx =$$

$$= \int \frac{\partial \psi^*}{\partial t}\hat{A}\psi\, d^Nx + \int \psi^*\hat{A}\frac{\partial \psi}{\partial t}\, d^Nx \overset{\text{Schrödinger}}{=}$$

↳ $\hat{A}$ es lineal y NO depende explícitamente de t, $\hat{A}$ conmuta con $\frac{\partial}{\partial t}$ (se puede sacar de la definición de derivada)

$$= \int -\frac{1}{i\hbar}(\hat{H}\psi)^*\hat{A}\psi\, d^Nx + \int \psi^*\hat{A}\frac{1}{i\hbar}\hat{H}\psi\, d^Nx$$

Es decir: $$\frac{d}{dt}\langle \hat{A} \rangle = -\frac{1}{i\hbar}(\hat{H}\psi, \hat{A}\psi) + \frac{1}{i\hbar}(\psi, \hat{A}\hat{H}\psi) \overset{\hat{H}\text{ hermítico}}{=}$$

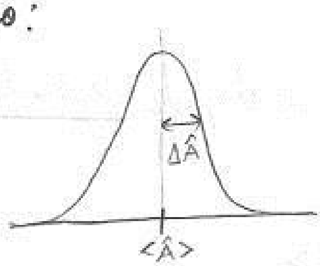
$$= \frac{1}{i\hbar}(\psi, (\hat{A}\hat{H} - \hat{H}\hat{A})\psi) = \frac{1}{i\hbar}\langle [\hat{A}, \hat{H}] \rangle \quad \text{C.Q.D.}$$

· **Relación de incertidumbre tiempo-energía**: aplicamos el ppo. de incertidumbre con $\hat{B} = \hat{H}$:

$$(\Delta \hat{A})^2 (\Delta \hat{H})^2 \geq -\frac{1}{4}\langle [\hat{A}, \hat{H}] \rangle^2 \underset{\text{T. del movimiento}}{=} \frac{1}{4}\hbar^2 \left(\frac{d\langle A \rangle}{dt}\right)^2 :$$

$$\boxed{\underbrace{\frac{\Delta \hat{A}}{\left|\frac{d\langle \hat{A} \rangle}{dt}\right|}}_{= \tau_A} \Delta \hat{H} \geq \frac{\hbar}{2}}$$

· τ_A tiene dimensiones de tiempo. Es un tiempo de evolución característico del observable $\hat{A}$, en el sentido:



τ_A es el (del orden de) tiempo necesario para que el valor medio de $\hat{A}$ se mueva una cantidad $\Delta\hat{A}$:

$$\Delta\hat{A} = \left|\frac{d\langle\hat{A}\rangle}{dt}\right| \tau_A$$

· Dependiendo del observable, τ_A será mayor o menor. Sea τ el menor.

τ es un tiempo característico del sistema, que cumple $\boxed{\tau\,\Delta\hat{H} \geq \hbar/2}$ → Ppio. de incertidumbre tiempo-energía

· Apliquemos esto a un caso extremo: supongamos que estamos en un estado estacionario $\Rightarrow \Delta\hat{H} = 0$

$$\Downarrow$$

$$\tau = \infty$$

esto es lógico, porque un estado estacionario no evoluciona.

· A partir de ahora, eliminamos los sombreros salvo que lleve a confusiones.

· Más: <u>teorema de Ehrenfest</u>. Son casos particulares de la ecuación de movimiento de las observables.

Sea $H = \frac{p^2}{2m} + V(x)$:

$$\cdot\ \frac{d\langle x\rangle}{dt} = \frac{1}{i\hbar}\langle [x,H]\rangle = \frac{1}{i\hbar}\langle [x,T] + \underbrace{[x,V]}_{=0\ (\text{obvio})}\rangle = \frac{1}{2mi\hbar}\langle [x,p^2]\rangle =$$

Cálculo análogo a [p p, x]

$$= \frac{1}{2mi\hbar}\langle \underbrace{[x,p]}_{i\hbar}p + p\underbrace{[x,p]}_{i\hbar}\rangle = \frac{1}{m}\langle p\rangle$$

$$\boxed{\frac{d\langle x\rangle}{dt} = \frac{1}{m}\langle p\rangle}$$

(una especie de velocidad)

$$\cdot\ \frac{d\langle p\rangle}{dt} = \frac{1}{i\hbar}\langle [p,H]\rangle = \frac{1}{i\hbar}\langle \underbrace{[p,T]}_{0\ (p \text{ conmuta con } p)} + [p,V]\rangle =$$

Hace falta aplicar esto sobre ψ

$$= \frac{1}{i\hbar}\left\langle \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}(V\ \ ) - V\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\right\rangle = \frac{1}{i\hbar}\left\langle \frac{\hbar}{i}\frac{\partial V}{\partial x}\right\rangle = -\left\langle \frac{\partial V}{\partial x}\right\rangle$$

$$\boxed{\frac{d\langle p\rangle}{dt} = -\left\langle \frac{\partial V}{\partial x}\right\rangle}$$

Derivando respecto de t el 1er teorema:

$$\frac{d^2\langle x\rangle}{dt^2} = \frac{1}{m}\frac{d\langle p\rangle}{dt} = -\frac{1}{m}\left\langle \frac{\partial V}{\partial x}\right\rangle$$

$$\boxed{\boxed{m\frac{d^2\langle x\rangle}{dt^2} = \left\langle -\frac{\partial V}{\partial x}\right\rangle}}$$

Para un objeto macroscópico, la posición está bien definida (paquete de ondas estrecho) $\Rightarrow$

$\Rightarrow \frac{d^2\langle x\rangle}{dt^2}$ será la <u>aceleración</u>. Para paquetes muy localizados, $\langle \frac{\partial V}{\partial x}\rangle \simeq -\frac{\partial V}{\partial x}(x=\langle x\rangle) = F$!!!

Es decir, <u>tenemos la 2ª ley de Newton.</u>

En $\mathbb{R}^3$, $H = \dfrac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + V(x,y,z)$; y se obtendrían teoremas análogos para todas las dimensiones:

$$\cdot \ \frac{d}{dt}\langle x \rangle = \frac{1}{i\hbar}\langle [x, H] \rangle \underset{\downarrow}{=} \frac{1}{i\hbar}\left\langle \left[x, \frac{-\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\right]\right\rangle = (\ldots) = \frac{1}{m}\langle p_x \rangle$$

x conmuta con todo menos p_x (pues p_y y p_z derivan con respecto a y/z)

[illegible]

Análogo para y y z

Es decir, $\boxed{\dfrac{d}{dt}\langle \vec{r} \rangle = \dfrac{1}{m}\langle \vec{p} \rangle}$ (esto es una notación)

$$\cdot \ \frac{d}{dt}\langle p_x \rangle = \frac{1}{i\hbar}\langle [p_x, H] \rangle \underset{\downarrow}{=} \frac{1}{i\hbar}\langle [p_x, V] \rangle = (\ldots) = -\left\langle \frac{\partial V}{\partial x} \right\rangle$$

el resto conmuta $\left(\dfrac{\partial^2}{\partial x_1 \partial x_2} = \dfrac{\partial^2}{\partial x_2 \partial x_1}\right)$

De nuevo: $\boxed{\dfrac{d}{dt}\langle \vec{p} \rangle = -\langle \vec{\nabla} V \rangle}$

Derivando el 1º, se llega a: $\boxed{\dfrac{d^2}{dt^2}\langle \vec{r} \rangle = -\dfrac{1}{m}\langle \vec{\nabla} V \rangle}$

en el límite de un paquete de ondas muy localizado, tengo la 2ª ley de Newton

$(-\langle \vec{\nabla} V \rangle \simeq -\vec{\nabla} V(\vec{r} = \langle \vec{r} \rangle))$

REPRESENTACIÓN MATRICIAL DE LA ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER INDEPENDIENTE DE t

· El paso más complicado para resolver la ecuación de evolución es resolver $\hat{H}\psi = E\psi$, una ecuación de valores propios.

· En álgebra resolvimos este tipo de ecuaciones para espacios finitamente generados. Intentaremos generalizar esas técnicas de diagonalización.

· Ahí empleábamos matrices para, una vez fijada la base, representar operadores y vectores.

· Para fijar ideas, supondremos un Hamiltoniano de espectro discreto $\overbrace{\text{no degenerado}}^{\text{la degeneración sólo añade índices}}$. Trabajamos en una base ortonormal $\{\phi_i\}$ t.q. $(\phi_i, \phi_j) = \delta_{ij}$. Así, escribo la ecuación: $\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n$ con:

$$\psi_n = \sum_i c_i^{(n)}\phi_i \,; \text{ con } c_i^{(n)} = (\phi_i, \psi_n)$$

sustituyo:

$$H\left(\sum_i c_i^{(n)}\psi_i\right) = E_n \sum_i c_i^{(n)}\phi_i$$

Por linealidad de H:

$$\sum_i c_i^{(n)} H\phi_i = E_n \sum_i c_i^{(n)}\phi_i$$

Multiplico por ϕ_j escalarmente:

$$\sum_i c_i^{(n)}(\phi_j, H\phi_i) = E_n \overbrace{\left(\phi_j, \sum_i c_i^{(n)}\phi_i\right)}^{\sum_i c_i^{(n)}(\phi_j,\phi_i) = \sum c_i^{(n)}\delta_{ji} = c_j^{(n)}}$$

A los números $(\phi_j, H\phi_i) \equiv H_{ji}$ les llamo <u>elementos de matriz del operador</u> <u>H en la base $\{\phi_i\}$</u>

↳ la componente j-ésima de $H(e_i)$!!!!!

Así, tengo:

$$\boxed{\begin{gathered}\sum_i H_{ji}\, c_i^{(n)} = E_n\, c_j^{(n)} \\ \Updownarrow \\ H\psi_n = E_n\psi_n\end{gathered}}$$

, sistema de ecuaciones lineales

· Matricialmente:

$$\begin{pmatrix} & & \\ & H_{ji} & \\ & & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_i^{(n)} \end{pmatrix} = E_n \begin{pmatrix} C_j^{(n)} \end{pmatrix}$$

$\Downarrow$

$\boxed{\text{La ecuación de valores propios de la matriz } H_{ji}}$

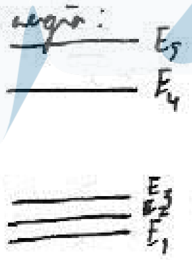
· Los valores propios me dan las energías

· " vectores " " " " Ψ_n

El problema es que <u>todas las matrices son infinitamente grandes</u>.

· A veces, uno puede resolver un problema cuántico con un alto grado de aproximación restringiéndose a espacios de Hilbert de dimensión finita $\Rightarrow$ las matrices son finitas $\Rightarrow$ tengo un problema conocido.

<u>Ejemplo</u>: sistema cuántico con niveles de energía:



Si me interesan procesos de baja energía, puedo restringirme a dimensión 3, y trabajar con comodidad con ecuaciones de valores propios

· Notar que aquí me saldrán matrices autoadjuntas (hermíticas) para operadores hermíticos:

$$\forall \phi, \psi \quad (\phi, H\psi) = (H\phi, \psi)$$

En particular, $(\phi_i, H\phi_j) = (H\phi_i, \phi_j) = (\phi_j, H\phi_i)^*$

$$\underset{H_{ij}}{\parallel} \qquad\qquad \underset{(H_{ji})^*}{\parallel}$$

$$\forall i,j \quad H_{ij} = (H_{ji})^* \underset{\text{def.}}{\Longleftrightarrow} H_{ij} \text{ es matriz hermítica}$$

La implicación inversa se demuestra fácilmente

ORIGEN MATEMÁTICO DE LA CUANTIZACIÓN DE LA ENERGÍA

· Examinemos $H\psi_n = E_n\psi_n$ y veamos cuándo da lugar a espectros discretos.

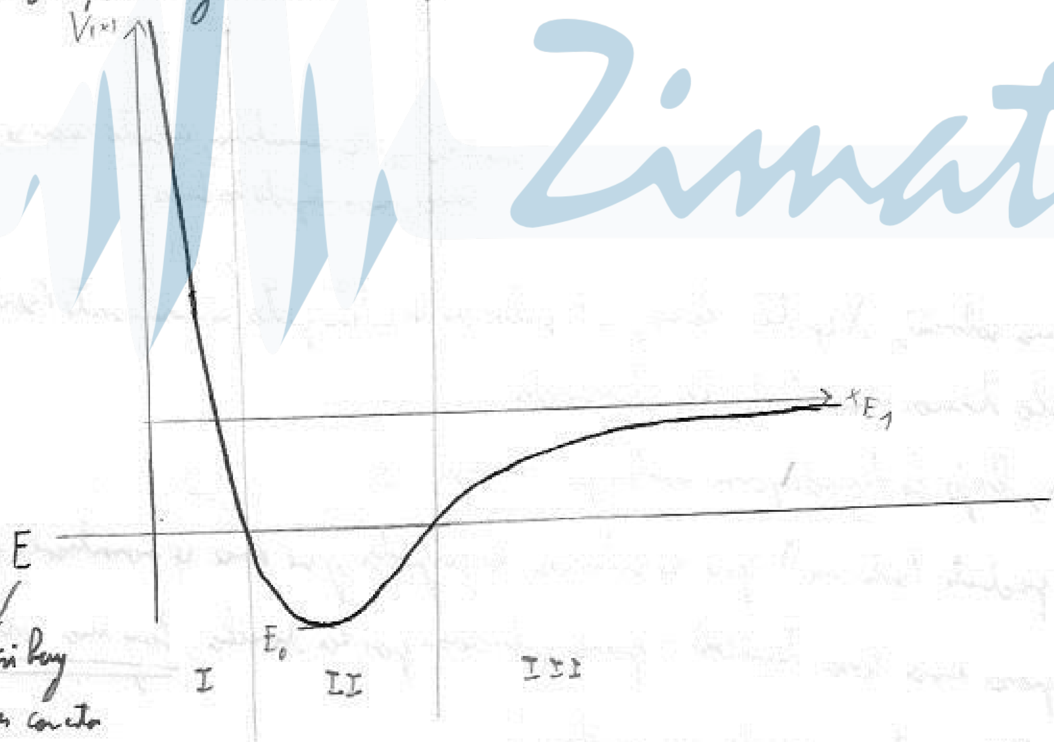
· Veamos en 1D:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi = E\psi$$

Reorganizando: $$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{2m}{\hbar^2}\left[V(x)-E\right]\psi(x)$$

Así, la E.S. es una relación entre la curvatura de la función de onda y su valor.

· Para fijar ideas, trabajemos con este potencial:



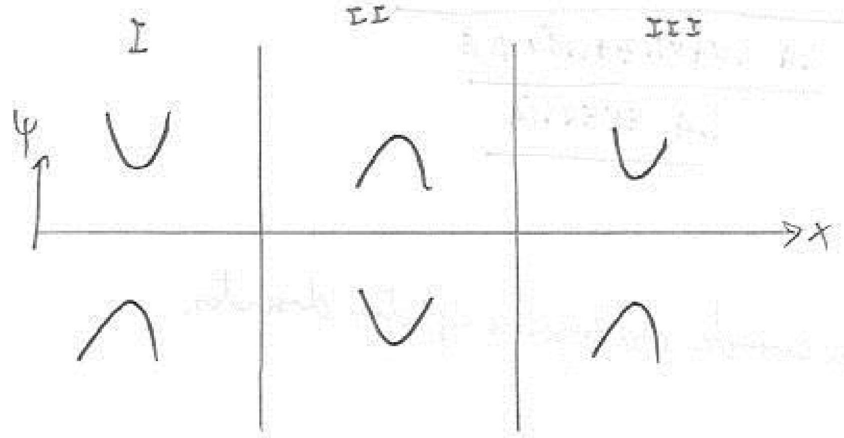
Veamos si hay soluciones con esta energía

· Dividimos el espacio x en tres regiones (donde E y V se cortan)

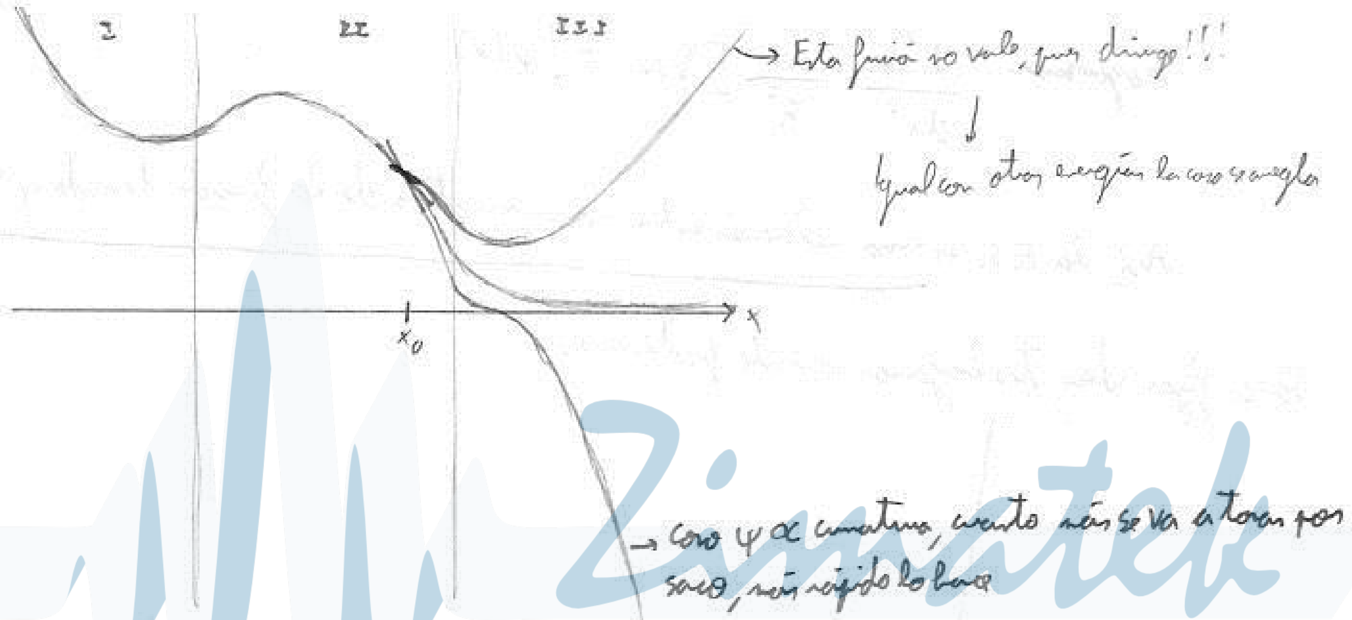
· Región I ($V>E$): $\begin{cases} \psi(x)>0 \Rightarrow \psi''(x)>0 \\ \psi(x)<0 \Rightarrow \psi''(x)<0 \end{cases}$ (gráfico cualitativo detrás)

· Región II ($V<E$): $\begin{cases} \psi(x)>0 \Rightarrow \psi''(x)<0 \\ \psi(x)<0 \Rightarrow \psi''(x)>0 \end{cases}$

· Región III igual que I



Para hallar la solución, necesitamos C.I. $\Rightarrow \psi(x_0), \psi'(x_0) \Rightarrow \exists!$ solución:



Como si ψ es una solución, $\lambda\psi$ tb. lo es; el valor de ψ en un punto es irrelevante (será escalar todo)

Por tanto, sólo tenemos una C.I., la derivada.

En nuestro caso, bajo la derivada para evitar que diverja.

Hay una pendiente (sólo una) que me soluciona la jugada y me hace ψ normalizable ($\psi \to 0$ y su curvatura tb.). Pero pasa una cosa terrible: para solucionar por la derecha, hay una sola función que no tiene por qué portarse por la izquierda!!!

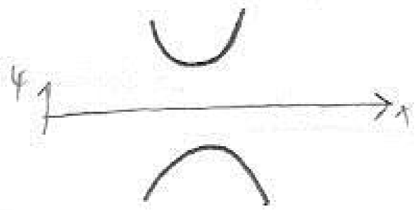
Por tanto, en general sólo algunas energías, ¿por "casualidad"?, me solucionan la sensatez por la izquierda.

$\Rightarrow$ $\boxed{\text{Aparece la cuantización de la energía}}$ (estados ligados)

Proviene del comportamiento de una partícula clásica (en esta región está limitada en menos estados puntos)

· Nótese que todo este razonamiento se basa en que nuestro espacio se ha dividido en tres regiones. Veamos qué pasa para otras energías:

· $E < E_0 \Rightarrow V - E > 0$:



Aquí la curvatura será cada vez mayor, se irá todo a tomar por saco y no hay solución admisible. (intuitivamente para verlo mejor)

↳ Caso clásico

· $E > E_1 \Rightarrow$ sólo hay regiones I y II:

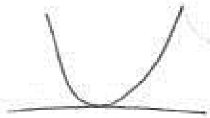
Aquí con apuntar bien a la izquierda vale, porque a la derecha tengo curvaturas que dan soluciones aceptables $\Rightarrow$ si ψ se dispara, la curvatura va a hacer ψ tender al eje x (más cuanto más se intente disparar ψ)

$\Downarrow$

$\boxed{\text{No hay cuantización}}$, todas las energías valen (estados no ligados)

Aquí una partícula clásica tiene libertad para moverse hacia la derecha

· Ejemplos:

- Partícula libre: sólo hay solución para $E > V_0$, pero no hay cuantización.
- Oscilador armónico: $\frac{1}{2} k x^2$  $\Rightarrow$ habrá cuantización

· El origen de la cuantización de otros observables será del estilo

VECTOR DENSIDAD DE CORRIENTE DE PROBABILIDAD

- Sea una partícula en $\mathbb{R}^3$: $\psi = \psi(\vec{r}, t)$, con ψ normalizada al principio:

$$\int_{\mathbb{R}^3} \psi^*(\vec{r}, 0)\, \psi(\vec{r}, 0)\, d^3x = 1$$

- La pregunta lógica es, ¿está ψ normalizada en todo instante?

Estudiemos:

$$I(t) = \int_{V} \psi^*(\vec{r}, t)\, \psi(\vec{r}, t)\, d^3x$$

V → Un volumen cualquiera (finito)

$$\frac{dI}{dt} = \int_V \left(\frac{\partial \psi^*}{\partial t} \psi + \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} \right) d^3x$$

$V \in \mathbb{R}$

Ahora, $i\hbar \dfrac{\partial \psi}{\partial t} = -\dfrac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V(\vec{r})\psi \iff -i\hbar \dfrac{\partial \psi^*}{\partial t} = -\dfrac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi^* + V(\vec{r})\psi^*$

Así:

$$\frac{dI}{dt} = \int_V \left[-\frac{1}{i\hbar} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi^* + \cancel{V(\vec{r})\psi^*} \right) \psi + \frac{\psi^*}{i\hbar} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + \cancel{V(\vec{r})\psi} \right) \right] d^3x =$$

$$= \int_V \frac{\hbar}{2mi} \left(\nabla^2 \psi^* \psi - \psi^* \nabla^2 \psi \right) d^3x = \frac{i\hbar}{2m} \int_V \left(\psi^* \nabla^2 \psi - \psi \nabla^2 \psi^* \right) d^3x =$$

$\vec{\nabla}\cdot$ usando la regla de Leibniz, y los términos cruzados $\vec{\nabla}\psi^* \vec{\nabla}\psi$ se cancelan

$$= \frac{i\hbar}{2m} \int_V \vec{\nabla} \cdot \left(\psi^* \vec{\nabla} \psi - \psi \vec{\nabla} \psi^* \right) d^3x \underset{\text{Gauss}}{=} \frac{i\hbar}{2m} \int_S \left(\psi^* \vec{\nabla} \psi - \psi \vec{\nabla} \psi^* \right) d\vec{S}$$

- Respondemos a la pregunta original:

Al ir a ∞, la función de onda y su derivada deben ir a 0

$$\frac{d}{dt} \int_{\mathbb{R}^3} |\psi(\vec{r}, t)|^2 d^3x = 0 \implies \underline{\text{La normalización se conserva}}$$

· Luego estudiar el volumen genérico, definimos:

$$\rho(\vec{r},t) = \psi^*(\vec{r},t)\,\psi(\vec{r},t)\,,$$ densidad de probabilidad

$$\vec{J}(\vec{r},t) = \frac{\hbar}{2mi}\left(\psi^*\vec{\nabla}\psi - \psi\,\vec{\nabla}\psi^*\right),$$ vector densidad de corriente de probabilidad

así:

$$\boxed{\begin{gathered}\frac{d}{dt}\int_V \rho\, dV = -\int_S \vec{J}\cdot d\vec{S} \\ \Updownarrow \\ \vec{\nabla}\cdot\vec{J} = -\frac{\partial \rho}{\partial t}\end{gathered}}$$

Ecuación de conservación de la probabilidad

· La interpretación física es la de un "fluido de probabilidad": la variación de la probabilidad de presencia en un cierto volumen es igual, salvo el signo, al flujo del vector densidad de corriente de probabilidad a través de la superficie que delimita dicho volumen.

· Si en un cierto volumen, la probabilidad de encontrar a la partícula varía, es porque "esa probabilidad ha fluido a algún otro sitio".

· La interpretación es similar a la electromagnética: $\vec{J}$ es la "cantidad de probabilidad" que atraviesa la udd. de área $\perp$ en udd. de tiempo.

Demostración del Principio de Incertidumbre Generalizado

1.- Demostrar que si C es un operador y C^{+} su adjunto, el operador CC^{+} es hermítico, y su valor esperado para un estado $\Psi(q)$ de un cierto sistema es mayor o igual que cero.

2.- Demostrar que si X e Y son dos operadores hermíticos, se cumple:
$(X + i\lambda Y)^{\dagger} = (X - i\lambda Y)$ siendo λ un número real .

3.- Demostrar que si A y B son dos observables de un sistema cualquiera, y ΔA , ΔB los operadores definidos por
$\Delta A = A - \langle A \rangle$, $\Delta B = B - \langle B \rangle$,
se cumple $[\Delta A , \Delta B] = [A , B]$

4.- El PRINCIPIO DE INCERTIDUMBRE

Sean A y B dos observables de un sistema cualquiera. Tomando $C = \Delta A + i\lambda\Delta B$ y utilizando los resultados de los ejercicios anteriores, demostrar que
$\langle \Delta A^2 \rangle + \lambda^2 \langle \Delta B^2 \rangle - i\lambda \langle [A , B] \rangle \geq 0$ con λ real
A partir de ello demostrar que
$\langle \Delta A^2 \rangle \langle \Delta B^2 \rangle \geq i\lambda \langle [A , B] \rangle \langle \Delta B^2 \rangle - \lambda^2 \langle \Delta B^2 \rangle \langle \Delta B^2 \rangle$
teniendo en cuenta el carácter arbitrario de λ, demostrar entonces buscando el valor máximo del término de la derecha de la desigualdad, que
$\langle \Delta A^2 \rangle \langle \Delta B^2 \rangle \geq -1/4 \langle [A , B] \rangle^2$

PPO. DE INCERTIDUMBRE

1.

C^{+} cumple: $(C^{+}\psi, \phi) = (\psi, C\phi) \ \forall \psi, \phi$

$$(\psi, CC^{+}\phi) = (C^{+}\psi, C^{+}\phi) = ((C^{+})^{+}C^{+}\psi, \phi)$$

Ahora, $(C^{+})^{+} = C$: $(C\psi, \phi) = (\phi, C\psi)^{*} = (C^{+}\phi, \psi)^{*} = (\psi, C^{+}\phi)$

Es decir, $(C\psi, \phi) = (\psi, C^{+}\phi) \underset{\text{def.}}{\Leftrightarrow} (C^{+})^{+} = C$

Así, $\forall \psi, \phi$:

$$(\psi, CC^{+}\phi) = (CC^{+}\psi, \phi) \underset{\Leftrightarrow}{\text{def.}} CC^{+} \text{ es hermítico C.Q.D.}$$

$$\langle CC^{+} \rangle = \frac{(\psi, CC^{+}\psi)}{(\psi, \psi)} = \frac{(C^{+}\psi, C^{+}\psi)}{(\psi, \psi)} \underbrace{\geq}_{\text{Definido positivo}} 0 \quad \text{C.Q.D.}$$

2.

$$(\psi, (X + i\lambda Y)\phi) \overset{\text{def. de suma de operadores}}{=} (\psi, X\phi) + i\lambda(\psi, Y\phi) \underset{\text{hermiticidad}}{=} (X\psi, \phi) + i\lambda(Y\psi, \phi) \overset{\text{antilinealidad}}{=}$$

$$= (X\psi, \phi) + (-i\lambda^{*} Y\psi, \phi) \underset{\lambda \in \mathbb{R}}{=} ((X - i\lambda Y)\psi, \phi) \underset{\text{def.}}{\Leftrightarrow} (X + i\lambda Y)^{+} = X - i\lambda Y$$

3.

$$[\Delta A, \Delta B] = (A - \langle A \rangle)(B - \langle B \rangle) - (B - \langle B \rangle)(A - \langle A \rangle) =$$

$$= AB - \langle A \rangle B - \cancel{A\langle B \rangle} + \cancel{\langle A \rangle \langle B \rangle} - BA + \cancel{B\langle A \rangle} - \cancel{\langle B \rangle \langle A \rangle} + \langle B \rangle A =$$

(Los promedios, al ser nº, conmutan con operadores lineales)

$$= AB - BA = [A, B] \quad \text{C.Q.D.}$$

Notar que son operadores hermíticos al ser $\langle A \rangle$ real $\Rightarrow \langle A \rangle^{*} = \langle A \rangle$, y tanto A como $\langle A \rangle$ son hermíticos.

Expandiendo en la base propia:

$$\langle A \rangle = (\psi, A\psi) = (\sum a_n \phi_n, \sum a_n \lambda_n \phi_n) = \sum \underbrace{|a_n|^2}_{\in \mathbb{R}} \underbrace{\lambda_n}_{\in \mathbb{R} \text{ por hermiticidad}}$$

4.

Por 1, $\langle CC^\dagger\rangle \geq 0 \Leftrightarrow \langle (\Delta A + i\lambda\Delta B)(\Delta A - i\lambda \Delta B)\rangle \geq 0$

↳ 2

$\Updownarrow$ → + ⟨ ⟩ es lineal

$$\langle \Delta A^2\rangle - i\lambda\langle \Delta A\Delta B\rangle + i\lambda\langle \Delta B\Delta A\rangle + \lambda^2\langle\Delta B^2\rangle \geq 0$$

$$\Updownarrow$$

$$\langle \Delta A^2\rangle - i\lambda\langle [\Delta A, \Delta B]\rangle + \lambda^2\langle \Delta B^2\rangle \geq 0$$

Multiplico por $\langle \Delta B^2\rangle$:

$\forall \lambda \in \mathbb{R}$ $\quad \langle\Delta A^2\rangle\langle\Delta B^2\rangle \geq i\lambda\langle[\Delta A\Delta B]\rangle\langle\Delta B^2\rangle - \lambda^2\langle\Delta B^2\rangle\langle\Delta B^2\rangle$

Voy a maximizar lado de la derecha: <u>A y B son fijos</u>, varíamos λ:

$$i\langle[\Delta A\Delta B]\rangle\cancel{\langle\Delta B^2\rangle} - 2\lambda\langle\Delta B^2\rangle\cancel{\langle\Delta B^2\rangle} = 0$$

$$\lambda = \frac{i\langle[\Delta A\Delta B]\rangle}{2\langle\Delta B^2\rangle} \text{ me maximiza esto}$$

↳ pq. es una parábola $\wedge$ al max $\langle\Delta B^2\rangle\langle\Delta B^2\rangle \geq 0$

Así:

$$\langle\Delta A^2\rangle\langle\Delta B^2\rangle \geq -\frac{1}{2}\langle[\Delta A, \Delta B]\rangle^2 + \underbrace{\frac{1}{4}\langle[\Delta A\Delta B]\rangle^2}_{-\frac{1}{4}[\Delta A, \Delta B]}$$

Ahora, por 3), $\cdot\, [\Delta A, \Delta B] = [A, B]$

$\cdot\, \langle\Delta A^2\rangle = \langle\Delta A\,\Delta A\rangle = \langle (A - \langle A\rangle)^2\rangle$

↳ Aquí a ciegas de ahí que la notación, esto es la varianza, ΔA

$\langle A^2\rangle - 2\langle A\rangle^2 + \langle A\rangle^2 = \langle A^2\rangle - \langle A\rangle^2$

En fin, $\forall A, B$:

$$\boxed{(\Delta A)^2(\Delta B)^2 \geq -\frac{\langle[A,B]\rangle^2}{4}}$$