

- 27 Se tiene una molécula triatómica y con $|\psi_n\rangle$ ($n = 1, 2, 3$) se representa el estado normalizado de un electrón completamente localizado en el átomo n -ésimo. Si se desprecia la posibilidad de que un electrón salte un átomo a otro, el hamiltoniano H_0 del sistema es tal que $|\psi_n\rangle$ es autovector de H_0 con el mismo autovalor E_0 para todo n . Para tener en cuenta la posibilidad de que un electrón salte de átomo se agrega a H_0 una interacción W definida por la siguiente acción

$$W |\psi_n\rangle = -a(|\psi_{n-1}\rangle + |\psi_{n+1}\rangle),$$

con $a > 0$ (usamos notación cíclica $|\psi_{3+1}\rangle \equiv |\psi_1\rangle$ y $|\psi_{1-1}\rangle \equiv |\psi_3\rangle$).

- (a) Hallar los autovalores de $H = H_0 + W$ y su degeneración. ¿Está el electrón localizado en un sólo átomo cuando se encuentra en el estado fundamental?

El ejercicio nos dice que los estados $|\psi_n\rangle$ son autoestados del hamiltoniano sin el término de interacción, con autovalor E_0 ,

$$H_0 |\psi_n\rangle = E_0 |\psi_n\rangle \quad \forall n.$$

Antes de calcular los autovalores y autoestados de $H = H_0 + W$, fíjense que la evolución temporal sin interacción de un estado localizado, es decir $|\psi(0)\rangle = |\psi_n\rangle$, es el mismo estado. Es decir sin el término de W el electrón permanece localizado para todo tiempo.

Ahora, para calcular los autoestados de H escribamos la forma matricial del operador en la base de autoestados de H_0 , $H_{ij} = \langle \psi_i | (H_0 + W) | \psi_j \rangle$:

$$\begin{aligned} H |\psi_1\rangle &= H_0 |\psi_1\rangle + W |\psi_1\rangle = E_0 |\psi_1\rangle - a(|\psi_{1-1}\rangle + |\psi_{1+1}\rangle) = E_0 |\psi_1\rangle - a(|\psi_3\rangle + |\psi_2\rangle) \\ H |\psi_2\rangle &= H_0 |\psi_2\rangle + W |\psi_2\rangle = E_0 |\psi_2\rangle - a(|\psi_{2-1}\rangle + |\psi_{2+1}\rangle) = E_0 |\psi_2\rangle - a(|\psi_1\rangle + |\psi_3\rangle) \\ H |\psi_3\rangle &= H_0 |\psi_3\rangle + W |\psi_3\rangle = E_0 |\psi_3\rangle - a(|\psi_{3-1}\rangle + |\psi_{3+1}\rangle) = E_0 |\psi_3\rangle - a(|\psi_2\rangle + |\psi_1\rangle), \end{aligned} \quad (1)$$

donde usamos la notación cíclica $|\psi_{3+1}\rangle \equiv |\psi_1\rangle$ y $|\psi_{1-1}\rangle \equiv |\psi_3\rangle$ como dice el enunciado. Ahora escribamos la matriz de H en esta base.

$$H = \begin{pmatrix} E_0 & -a & -a \\ -a & E_0 & -a \\ -a & -a & E_0 \end{pmatrix} = E_0 \mathbb{I} + \begin{pmatrix} 0 & -a & -a \\ -a & 0 & -a \\ -a & -a & 0 \end{pmatrix}. \quad (2)$$

La contribución de H_0 en su base de autoestados es proporcional a la identidad, por lo que alcanza diagonalizar a W para encontrar los autoestados de H . Yo diagonalicé con la compu, pueden hacerlo a mano y con la compu para practicar las dos herramientas. Escribo autovalor, autovector y autoestado (normalizado). Para el autoestado noto cada uno con su autovalor correspondiente.

$$\begin{aligned} -2a &\rightarrow (1, 1, 1) \rightarrow |-2a\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(|\psi_1\rangle + |\psi_2\rangle + |\psi_3\rangle) \\ a &\rightarrow (1, -1, 0) \rightarrow |a, 1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\psi_1\rangle - |\psi_2\rangle) \\ a &\rightarrow (1, 0, -1) \rightarrow |a, 2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\psi_1\rangle - |\psi_3\rangle) \end{aligned} \quad (3)$$

Lo primero que queda claro es que el espectro de energía está degenerado, hay dos estados distintos que tienen autovalor $E_0 + a$ (recuerden que el hamiltoniano completo es $H =$

$H_0 + W$, pero como H_0 es proporcional a la identidad, cualquier combinación lineal de $|\psi_n\rangle$ va a ser autoestado de H_0). Lo segundo es que no son ortogonales entre sí. Eso tiene que ver con que los autovalores están degenerados, por lo que el proceso “automático” para sacar los autovectores (o autoestados) da algunos que no necesariamente son ortogonales, a pesar de que H es una matriz hermítica. Sin embargo cualquier combinación lineal de $|a, 1\rangle$ y $|a, 2\rangle$ es también autoestado de H , por lo que podemos redefinir estos estados como

$$\begin{aligned} E_0 - 2a \rightarrow (1, 1, 1) \rightarrow |-2a\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}}(|\psi_1\rangle + |\psi_2\rangle + |\psi_3\rangle) \\ E_0 + a \rightarrow (2, -1, -1) \rightarrow |\tilde{a}, 1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}}(2|\psi_1\rangle - |\psi_2\rangle - |\psi_3\rangle) \\ E_0 + a \rightarrow (0, 1, -1) \rightarrow |\tilde{a}, 2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\psi_2\rangle - |\psi_3\rangle), \end{aligned} \quad (4)$$

dónde escribí la energía completa de cada autoestado y no solo el término que aporta W . Ya vimos que incorporar el término de interacción no rompe la degeneración del sistema, y el autovalor $E_0 + a$ está degenerado. Ahora nos queda responder si el electrón está localizado en un solo átomo en el fundamental. El fundamental va a ser el estado con energía más baja, $E_0 - 2a \rightarrow |-2a\rangle$ (el enunciado nos dice que $a > 0$). Además sabemos que $|\psi_n\rangle$ representa un electrón completamente localizado en el átomo n -ésimo, por lo que una superposición de estos va a representar a un electrón **no** localizado. Como $|-2a\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(|\psi_1\rangle + |\psi_2\rangle + |\psi_3\rangle)$, en el estado fundamental el electrón no está localizado.

- (b) Suponga que a $t = 0$ el electrón se encuentra localizado en el átomo 1. Hallar la probabilidad de encontrarlo localizado en el átomo 3 para cierto $t > 0$

Supongamos que a $t = 0$ el electrón está localizado en el átomo 1, es decir que si $|\psi(t)\rangle$ es el estado del electrón, $|\psi(0)\rangle = |\psi_1\rangle$. El enunciado nos pide que hallemos la probabilidad de que este localizado en el átomo 3 para un dado t . Empecemos calculando $|\psi(t)\rangle$. Sabemos por el postulado de evolución temporal que, si H es independiente del tiempo,

$$|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}Ht} |\psi(0)\rangle.$$

También como ya vimos en clase, $e^{-\frac{i}{\hbar}Ht}$ es fácil de calcular cuando estamos en la base en la que H es diagonal. En ese caso

$$e^{-\frac{i}{\hbar}Ht} = \exp\left\{-\frac{it}{\hbar} \begin{pmatrix} E_0 - 2a & 0 & 0 \\ 0 & E_0 + a & 0 \\ 0 & 0 & E_0 + a \end{pmatrix}\right\} = \begin{pmatrix} e^{-\frac{it}{\hbar}(E_0-2a)} & 0 & 0 \\ 0 & e^{-\frac{it}{\hbar}(E_0+a)} & 0 \\ 0 & 0 & e^{-\frac{it}{\hbar}(E_0+a)} \end{pmatrix}.$$

Ahora para poder calcular $|\psi(t)\rangle$ tenemos que escribir el estado inicial $|\psi(0)\rangle = |\psi_1\rangle$ en la misma base en la que escribimos el operador de evolución temporal. Esto lo pueden hacer a ojo pero para tener claro el proceso más sistemático hagamos la matriz de cambio de base, de la base de estados localizados en un átomo a la base de autoestados de H :

$$\begin{aligned} M &= \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{2}{\sqrt{6}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{-1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{-1}{\sqrt{6}} & \frac{-1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \quad \text{la matriz de autoestados a } |\psi_n\rangle \\ M^{-1} &= M^t \quad \text{porque es una matriz ortonormal} \\ |\psi(0)\rangle_{\text{autoestados}} &= M^t |\psi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} |-2a\rangle + \frac{2}{\sqrt{6}} |a, 1\rangle \end{aligned} \quad (5)$$

Con la matriz de cambio de base ortogonal el cambio preserva la normalización de los estados, por lo que ahora solo nos queda aplicar el operador de evolución temporal

$$|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}Ht} |\psi(0)\rangle = \begin{pmatrix} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_0-2a)t} & 0 & 0 \\ 0 & e^{-\frac{i}{\hbar}(E_0+a)t} & 0 \\ 0 & 0 & e^{-\frac{i}{\hbar}(E_0+a)t} \end{pmatrix} \left(\frac{1}{\sqrt{3}} |-2a\rangle + \frac{2}{\sqrt{6}} |a, 1\rangle \right) \quad (6)$$

$$|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}(E_0-2a)t} \frac{1}{\sqrt{3}} |-2a\rangle + e^{-\frac{i}{\hbar}(E_0+a)t} \frac{2}{\sqrt{6}} |a, 1\rangle$$

Lo último que tenemos que hacer es calcular la probabilidad de que a un dado tiempo el electrón se encuentre localizado en el átomo 3. **Es decir que si medimos dónde está el electrón a un dado tiempo, cuál es la probabilidad de que esa medición nos dé como resultado átomo 3**, o escrito en términos del formalismo de la materia

$$P(\text{átomo 3}) = |\langle \psi_3 | \psi(t) \rangle|^2.$$

Para poder calcular esta probabilidad usemos la matriz de cambio de base que ya calculamos para escribir $|\psi(t)\rangle$ en la base $|\psi_n\rangle$

$$|\psi(t)\rangle_{\text{base de átomos}} = M |\psi(t)\rangle_{\text{base autoestados}}$$

$$|\psi(t)\rangle_{\text{base de átomos}} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{2}{\sqrt{6}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{-1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{-1}{\sqrt{6}} & \frac{-1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_0-2a)t} \frac{1}{\sqrt{3}} |-2a\rangle + e^{-\frac{i}{\hbar}(E_0+a)t} \frac{2}{\sqrt{6}} |a, 1\rangle \quad (7)$$

$$|\psi(t)\rangle_{\text{base de átomos}} = \frac{1}{3} e^{\frac{i}{\hbar}(E_0-2a)t} + \frac{2}{3} e^{\frac{i}{\hbar}(E_0+a)t} |\psi_1\rangle + \frac{1}{3} e^{\frac{i}{\hbar}(E_0-2a)t} - \frac{1}{3} e^{\frac{i}{\hbar}(E_0+a)t} |\psi_2\rangle + \frac{1}{3} e^{\frac{i}{\hbar}(E_0-2a)t} - \frac{1}{3} e^{\frac{i}{\hbar}(E_0+a)t} |\psi_3\rangle$$

Entonces la probabilidad de encontrar al electrón en el átomo 3 es

$$P(\text{átomo 3}) = |\langle \psi_3 | \psi(t) \rangle|^2$$

$$P(\text{átomo 3}) = \left| \frac{1}{3} e^{\frac{i}{\hbar}(E_0-2a)t} - \frac{1}{3} e^{\frac{i}{\hbar}(E_0+a)t} \right|^2 \quad (8)$$

$$P(\text{átomo 3}) = \frac{4}{9} \text{sen}^2 \left(\frac{3at}{2} \right)$$

Algunas cosas que es conveniente chequear:

- Que todos los estados estén bien normalizados. Las matrices de cambio de base ortogonales y los operadores unitarios preservan el producto interno, pero a veces podemos equivocarnos en como los construimos o en algún paso intermedio, por lo que es útil verificar la normalización.
- Usar las matrices de cambio de base a veces no es necesario y puede ser engorroso, pero es un proceso tipo algoritmo por lo que hay menos chance de error. Sin embargo siempre está bueno chequear que esté bien construida y que no nos confundamos de qué base a qué base estamos pasando (ustedes tienen mate 2 más fresca así que probablemente tengan menos problemas haciendo esto que yo)

- En este ejercicio en particular sabemos que a $t = 0$ el electrón está localizado en el átomo 1 por lo que sabemos que inicialmente la probabilidad de encontrarlo en el estado $|\psi_3\rangle$ tiene que ser cero. El seno se anula en cero, así que por ese lado estaría todo bien.
- Recuerden que las probabilidades son positivas, así que si les da algo negativo, la pifiaron en alguna cuenta.

Si algo no se entiende o no queda claro, pregunten! Y porfis avisenme si encuentran algún error así puedo corregirlo. Suerte!