20/8/2015

Dinámica cuántica

Es regida por:

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = H(t)\,|\psi(t)\rangle \qquad \text{ESDT}$$

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

- ESDT es lineal y homogénea → ppio. de superposición
  si $|\psi_1(t)\rangle$ y $|\psi_2(t)\rangle$ son solución $\Rightarrow \lambda_1 |\psi_1(t)\rangle + \lambda_2 |\psi_2(t)\rangle$ también

- $\frac{d}{dt} \langle \psi(t) | \psi(t) \rangle = 0 \Leftarrow$ ESDT
  Evolución temporal unitaria

- Conservación de la densidad de probabilidad

$$\rho(\vec{r},t) = |\psi(\vec{r},t)|^2 \qquad dP(\vec{r},t) = \rho(\vec{r},t)\, d^3r$$

Vale $\frac{\partial}{\partial t} \rho(\vec{r},t) + \vec{\nabla}\cdot\vec{J}(\vec{r},t) = 0$ conservación

con $\vec{J}(\vec{r},t) = \frac{\hbar}{2mi} \left(\psi^* \vec{\nabla}\psi - \psi \nabla \psi^* \right) = \frac{1}{m} \mathrm{Re}\left[\psi^* \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}\psi \right) \right]$

- Valor medio de un observable

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

A(t) puede tener una dependencia temporal explícita (p. ej. el Hamilt. con campos externos dep. de t)

$$\text{ESDT} \Rightarrow \frac{d}{dt} \langle A \rangle (t) = \frac{1}{i\hbar} \langle [A, H(t)] \rangle + \frac{\partial A}{\partial t}$$

Si $A = \vec{R}$ y $\vec{P}$ ⇒ teorema de Ehrenfest ⇒ análogo cuántico de la ley de Newton $\frac{d\langle \vec{R} \rangle}{dt} = \frac{1}{m}\langle P \rangle$, $\frac{d}{dt}\langle P \rangle = -\langle \vec{\nabla} V(\vec{R}) \rangle$

Sistemas conservativos : $H \neq H(t)$

$$H|\varphi_{ni}\rangle = E_n |\varphi_{ni}\rangle$$

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{ni} c_{ni}(t) |\varphi_{ni}\rangle$$

$\hookrightarrow \langle \varphi_{ni} | \psi(t)\rangle$

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

Proyectar sobre $\langle \varphi_{ni}|$: $i\hbar \frac{d}{dt} \langle \varphi_{ni}|\psi(t)\rangle = \underbrace{\langle \varphi_{ni}|H}_{E_n \langle \varphi_{ni}|}|\psi(t)\rangle$

$$\Rightarrow i\hbar \frac{d}{dt} c_{ni}(t) = E_n c_{ni}(t)$$

$$\Rightarrow c_{ni}(t) = c_{ni}(t_0)\, e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar}$$

$$\Rightarrow \boxed{|\psi(t)\rangle = \sum_{ni} c_{ni}(t_0)\, e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar} |\varphi_{ni}\rangle}$$

Estados estacionarios

Si $|\psi(t_0)\rangle$ es autoestado de H con E_n :

$$\Rightarrow |\psi(t_0)\rangle = \sum_{i} c_{ni}(t_0) |\varphi_{ni}\rangle$$

otros $c_{mi}(t_0)$ con $m \neq n$ son cero.

$$\Rightarrow |\psi(t)\rangle = \sum_{i} c_{ni}(t_0)\, e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar} |\varphi_{ni}\rangle$$

$$= \underbrace{e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar}}_{\text{fase global}} \sum_{i} c_{ni}(t_0) |\varphi_{ni}\rangle = e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar} |\psi(t_0)\rangle$$

no varía en el t.

Constantes de movimiento

Sea obs. A tq: $\dfrac{\partial A}{\partial t} = 0$

$$[A, H] = 0$$

1) $\dfrac{d}{dt}\langle A \rangle = \dfrac{d}{dt} \langle \psi(t) | A | \psi(t) \rangle = 0 \Rightarrow$ A es const. de movimiento.
$\forall$ estado

~~2) Los autovalores de A son "buenos números cuánticos".~~

3) La prob. de medir a_p es indep. de t. en $|\psi(t)\rangle$ general.

Supongamos: $H | \varphi_{npi} \rangle = E_n | \varphi_{npi} \rangle$

$$A | \varphi_{npi} \rangle = a_p | \varphi_{npi} \rangle$$

$$|\psi(t_0)\rangle = \sum_{npi} C_{npi}(t_0) |npi\rangle$$

$$\Rightarrow |\psi(t)\rangle = \sum_{npi} \underbrace{C_{npi}(t_0) e^{-iE_n(t-t_0)}}_{C_{npi}(t)} |npi\rangle$$

La probabilidad de medir a_p en instante ~~en tiempo~~ t

$$\mathcal{P}(a_p, t) = \sum_{ni} | C_{npi}(t) |^2 = \underbrace{\sum_{ni} |C_{npi}(t_0)|^2}_{\text{indep. de } t} \quad ///$$

(3) Buen número cuántico

Si en particular $|\psi(t_0)\rangle = |npi\rangle$ Tenemos

$\mathcal{P}(a_p, t) = 1$ indep. de t (el estado sigue siendo autoestado de A)

$\Rightarrow$ vemos que el autovalor a_p es una "etiqueta" que permanece, decimos que es un buen número cuántico.

Frequencias de Bohr (Leer III-D-2-d)

Sea un obs. B cualquiera.

Vimos que la evolución de su valor (medio) en un estado $|\psi(t)\rangle$ se puede obtener como:

$$\frac{d}{dt}\langle B\rangle = \frac{1}{i\hbar}\langle [B,H]\rangle + \langle \frac{\partial B}{\partial t}\rangle$$

Encontremos una expresión más explícita de $\langle B\rangle(t)$

Expadimos $|\psi(t)\rangle$: $\qquad (H|\varphi_{ni}\rangle = E_n|\varphi_{ni}\rangle)$

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n \sum_i c_{ni}(t_0)\, e^{-iE_n(t-t_0)} |\varphi_{ni}\rangle$$

Conjugamos:

$$\langle\psi(t)| = \sum_m \sum_j c^*_{mj}(t_0)\, e^{iE_m(t-t_0)} \langle\varphi_{mj}|$$

Calculamos $\langle\psi(t)|B|\psi(t)\rangle$:

$$\langle\psi(t)|B|\psi(t)\rangle = \sum_{ni}\sum_{mj} c^*_{mj}(t_0)\, c_{ni}(t_0)\, \langle\varphi_{mj}|B|\varphi_{ni}\rangle \times e^{i(E_m-E_n)t/\hbar}$$

Si $B \neq B(t) \Rightarrow$ suma de términos oscilatorios

con $\omega_{mn} \equiv \dfrac{E_m - E_n}{\hbar}$ frequencias de Bohr

Notar: ω_{mn} son independientes de B, solo dependen del Hamiltoniano.

B aparece en los "pesos" dados por $\langle\varphi_{mj}|B|\varphi_{ni}\rangle$.

Regla de selección

Si $\langle \varphi_{mj} | B | \varphi_{ni} \rangle = 0 \Rightarrow W_{mn}$ estará ausente.

Esto está relacionado con la capacidad de emitir o absorber en ciertas condiciones (en presencia de un H' que contenga a B)

Operador evolución

$\boxed{25/08/2015}$

Como ESDT es lineal, podremos escribir:

$$|\psi(t)\rangle = U(t, t_0)\, |\psi(t_0)\rangle$$

Propiedades

1) $U(t_0, t_0) = \mathbb{1}$

2) $i\hbar \dfrac{\partial}{\partial t} U(t,t_0)|\psi(t_0)\rangle = H(t)\, U(t,t_0)\, |\psi(t_0)\rangle \quad \forall |\psi(t_0)\rangle$

$\Longrightarrow i\hbar \dfrac{\partial}{\partial t} U(t,t_0) = H(t)\, U(t,t_0)$

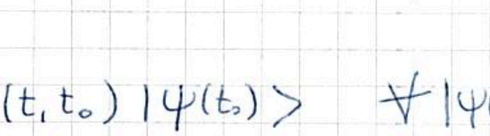
Ver acá punto (7), caso conservativo [acá sabemos resolver]

3) $U(t,t_0) = \mathbb{1} - \dfrac{i}{\hbar} \displaystyle\int_{t_0}^{t} dt'\, H(t')\, U(t',t_0)$ ecuación [redacted] integral

4) $|\psi(t)\rangle = U(t,t')\, U(t',t'')\, U(t'',t''') \cdots U(t''''', t_0)\, |\psi(t_0)\rangle$

$= U(t,t_n)\, U(t_n,t_{n-1}) \cdots U(t_2,t_1)\, U(t_1,t_0)$

5) [redacted] $U(t,t')\, U(t',t) = \mathbb{1}$



$\Longrightarrow U(t',t) = U^{-1}(t,t')$

6) Operador de evolución infinitesimal

Sea $dt = t - t_0$ $\qquad i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \frac{i\hbar}{dt} \left(|\psi(t+dt)\rangle - |\psi(t)\rangle \right)$

$$d|\psi(t)\rangle = |\psi(t+dt)\rangle - |\psi(t)\rangle \qquad = H(t)|\psi(t)\rangle$$

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

$$\Longrightarrow |\psi(t+dt)\rangle = \underbrace{\left(\mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} H(t)\, dt \right)}_{U(t+dt,\, t)} |\psi(t)\rangle$$

$\Rightarrow$ [illegible]

Como $H(t)$ es hermítico $\Longrightarrow U(t+dt, t)$ unitario

PARA EVOLUCIÓN DURANTE TIEMPO FINITO:

Y como $U(t, t_0)$ es producto de $U(t+dt, t)$ unitarios

$\Rightarrow U(t, t_0)$ es unitario.

$$\Longleftrightarrow U^{\dagger}(t, t_0) = U^{-1}(t, t_0) = U(t_0, t)$$

Conserva la norma de $|\psi(t)\rangle$ -- ya lo sabíamos.

7) Caso conservativo $\left[H \neq H(t) \right]$

La ecuación diferencial $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} U(t, t_0) = H\, U(t, t_0)$ se puede integrar:

$$U(t, t_0) = e^{-iH(t-t_0)/\hbar}$$

Ej. simple: $U(t, t_0) |\varphi_{ni}\rangle = e^{-iH(t-t_0)/\hbar} |\varphi_{ni}\rangle$

$|\psi(t_0)\rangle = \sum_{ni} c_{ni}(t_0) |\varphi_{ni}\rangle \qquad = e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar} |\varphi_{ni}\rangle$

Hacer $U(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle$ y obtener expresión de $|\psi(t)\rangle$

Operadores unitarios (C_{II})

Dar esto antes de $U(t,t_0)$

Def: U es unitario si $U^{-1} = U^{+}$

o sea $U^{+}U = UU^{+} = \mathbb{1}$

Teo: U conserva el producto escalar:

Sean $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle \in \mathcal{E}$. Aplicando U:

$|\tilde{\psi}_1\rangle = U|\psi_1\rangle$

$|\tilde{\psi}_2\rangle = U|\psi_2\rangle$

El producto escalar de los Transformados es:

$$\langle\tilde{\psi}_1|\tilde{\psi}_2\rangle = \langle\psi_1|\underbrace{U^{+}U}_{\mathbb{1}}|\psi_2\rangle = \langle\psi_1|\psi_2\rangle \quad ///$$

En particular, U conserva la norma $\langle\tilde{\psi}|\tilde{\psi}\rangle = \langle\psi|\psi\rangle$

Propiedades

1) Sea A hermítico $\Rightarrow T = e^{iA}$ es unitario

$$T^{+} = \left(e^{iA}\right)^{+} = \left(\sum_n \frac{(iA)^n}{n!}\right)^{+} = \sum_n \frac{(-iA^{+})^n}{n!} =$$

$$= \sum_n \frac{(-iA)^n}{n!} = e^{-iA} \Rightarrow T^{+}T = e^{-iA}e^{iA} = \mathbb{1}$$

$$TT^{+} = e^{iA}e^{-iA} = \mathbb{1}$$

2) Si U, V son unitarios $\rightarrow$ UV También.

3) U es unitario $\Longleftrightarrow$ U aplicado a base $\{|v_i\rangle\}$ da otra base $\{U|v_i\rangle\}$

4) Si U es unitario $\Rightarrow$ su matriz $U_{ij} = \langle v_i|U|v_j\rangle$ es unitaria

Ej: Matriz de una rotación.

5) Sea U op. unitario $\Rightarrow$ sus autovalores satisfacen $u = e^{i\varphi}$, $\varphi \in \mathbb{R}$

Notar: $|u| = 1$

$U|u\rangle = u|u\rangle \leftrightarrow \langle u|U^+ = u^*\langle u|$, $U^+ = U^{-1}$

$\Rightarrow \langle u|U^{-1}U|u\rangle = u^*u\langle u|u\rangle \rightarrow 1 = u^*u = |u|^2$

Transformaciones unitarias de operadores

Sobre un operador A, aplicamos el operador unitario U así:

$$\tilde{A} = U A U^+$$

Properties

1) Sea $\{|v_i\rangle\}$ una base de $\mathcal{E}$.

Aplicando U: $U|v_i\rangle = |\tilde{v}_i\rangle$ $\quad (\Rightarrow \langle v_i|U^+ = \langle\tilde{v}_i|)$

$$\Rightarrow \langle\tilde{v}_i|\tilde{A}|\tilde{v}_j\rangle = \langle v_i|U^+ U A U^+ U|v_j\rangle$$

$$= \langle v_i|A|v_j\rangle$$

$\Rightarrow$ los elementos de matriz de operadores no cambian al aplicar la transformación U a operadores y estados.

2) En particular, si $|\alpha_n\rangle$ es / $A|\alpha_n\rangle = \alpha_n|\alpha_n\rangle$

Sea $|\tilde{\alpha}_n\rangle = U|\alpha_n\rangle$

$\Rightarrow \tilde{A}|\tilde{\alpha}_n\rangle = U A U^+ U|\alpha_n\rangle$

$= U A|\alpha_n\rangle = \alpha_n U|\alpha_n\rangle = \alpha_n|\tilde{\alpha}_n\rangle$

$|\tilde{\alpha}_n\rangle$ es autoestado de $\tilde{A}$ con mismo autovalor α_n.

3) $\widetilde{F(A)} = F(\tilde{A})$

Operador unitario infinitesimal

Sea $U(\varepsilon)$ op. unitario / $U(\varepsilon) \xrightarrow{\varepsilon \to 0} \mathbb{1}$

$\Rightarrow U(\varepsilon) = \mathbb{1} + \varepsilon G + \dots$

$\Rightarrow G$ es anti-hermítico : $G^{\dagger} = -G$

Let $F = iG$. Se obtiene:

$$\begin{cases} U(\varepsilon) = \mathbb{1} - i\varepsilon F \\ \tilde{A} - A = -i\varepsilon \left[F, A \right] \end{cases}$$

(Complemento G_{III})

Representaciones de Schrödinger y Heisenberg

Con la ESDT y las reglas de cuantización (para definir observables) introdujimos la "representación de Schrödinger".

Estado $|\psi(t)\rangle$ evoluciona y operadores $\mathbf{A}(\vec{R},\vec{P})$ no.

Notación: $|\psi_s(t)\rangle$

Evolución Temporal:

$$\left.\begin{array}{l} |\psi_s(t)\rangle = U(t,t_0)\,|\psi_s(t_0)\rangle \\ \text{como } U(t,t_0)^{-1} = U^{\dagger}(t,t_0) \end{array}\right\} \; |\psi_s(t_0)\rangle = U^{\dagger}(t,t_0)\,|\psi_s(t)\rangle$$

Definimos: $|\psi_H\rangle = U^+(t,t_0)\,|\psi_s(t)\rangle = |\psi_s(t_0)\rangle$

En la representación de Heisenberg el estado no evoluciona.

Para q las predicciones físicas no cambien debemos transformar los operadores.

Aplicamos la forma gral de transformaciones unitarias: $\left(|\tilde{\varphi}\rangle = \mathcal{U}|\varphi\rangle, \quad \tilde{A} = \mathcal{U} A \mathcal{U}^+ \right)$

$$A_H(t) = U^+(t,t_0)\, A_s(t)\, U(t,t_0)$$

<u>Caso conservativo</u>. $H_s \neq H_s(t) \Rightarrow U(t,t_0) = e^{-iH_s(t-t_0)/\hbar}$

si $[A_s, H_s] = 0$ y $A_s \neq A_s(t)$

$\Rightarrow [A_s, U(t,t_0)] = 0 \Rightarrow A_H(t) = A_s$

(In particular: $H_H = H_s$)

$\Rightarrow A_H \neq A_H(t) \rightarrow$ es constante de movimiento

(el estado también está quieto)

<u>Ecuación de movimiento de Heisenberg</u>

Sean $A(t)$, $H_s(t)$ generales.

$$\frac{d}{dt} A_H(t) = \frac{d}{dt}\left[U^+(t,t_0)\, A_s(t)\, U(t,t_0) \right]$$

$$= \frac{dU^\dagger(t,t_0)}{dt} A_s(t)\, U(t,t_0) + U^\dagger(t,t_0) \frac{d}{dt} A_s(t)\, U(t,t_0)$$

$$+ U^\dagger(t,t_0)\, A_s(t) \frac{d}{dt} U(t,t_0)$$

$$\left.\begin{aligned} \frac{d}{dt} U(t,t_0) &= \frac{1}{i\hbar} H_s(t)\, U(t,t_0) \\ \frac{d}{dt} U^\dagger(t,t_0) &= -\frac{1}{i\hbar} U^\dagger(t,t_0)\, H_s(t) \end{aligned}\right\}$$

$$\frac{d}{dt} A_H(t) = -\frac{1}{i\hbar}\, U^\dagger(t,t_0)\, \overbrace{\ }^{H_s(t)} A_s(t)\, U(t,t_0)$$

$$+ U^\dagger(t,t_0) \frac{d}{dt} A_s(t)\, U(t,t_0)$$

$$+ \frac{1}{i\hbar} U^\dagger(t,t_0)\, A_s(t)\, H_s(t)\, U(t,t_0)$$

Insertar $U(t,t_0)\, U^\dagger(t,t_0)$

$$= -\frac{1}{i\hbar} \overbrace{U^\dagger(t,t_0)\, H_s(t)\, U(t,t_0)}^{H_H(t)}\, \overbrace{U^\dagger(t,t_0)\, A_s(t)\, U(t,t_0)}^{A_H(t)}$$

$$+ U^\dagger(t,t_0) \frac{d}{dt} A_s(t)\, U(t,t_0)$$

$$+ \frac{1}{i\hbar} \underbrace{U^\dagger(t,t_0)\, A_s(t)\, U(t,t_0)}_{A_H(t)}\, \underbrace{U^\dagger(t,t_0)\, H_s(t)\, U(t,t_0)}_{H_H(t)}$$

$$= \frac{1}{i\hbar} \left[A_H(t), H_H(t) \right] + \left[\frac{d}{dt} A_s(t) \right]_H$$

$$\Rightarrow i\hbar \frac{d}{dt} A_H(t) = \left[A_H(t), H_H(t) \right] + i\hbar \left(\frac{dA_s(t)}{dt} \right)_H$$

Análogo clásico: Generalización del Teorema de Ehrenfest

Sea $H_S(t) = \dfrac{P_S^2}{2m} + V(X_S, t)$

$$H_H(t) = \frac{P_H^2}{2m} + V(X_H, t)$$

$$\widetilde{F(A)} = F(\tilde{A})$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} X_H(t) = \left[X_H(t), H_H(t) \right]$$

$$\left[X_H(t), H_H(t) \right] = \left[X_H(t), \frac{P_H(t)^2}{2m} \right]$$

$$= \frac{1}{2m} P_H(t) \underbrace{\left[X_H(t), P_H(t) \right]}_{i\hbar} + \frac{1}{2m} \left[X_H(t), P_H(t) \right] P_H(t)$$

$$= \frac{i\hbar}{m} P_H(t) \Rightarrow \frac{d}{dt} X_H(t) = \frac{1}{m} P_H(t)$$

y $\quad \dfrac{d}{dt} P_H(t) = -\dfrac{\partial V}{\partial X}(X_H, t)$

$$\left[P, G(x) \right] = -i\hbar\, G'(x) \qquad (48)\text{-}B_{II}$$