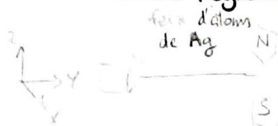
11/04/2018

1 Experiment de Stern-Gerlach

Mesura el moment magnètic dels àtoms $\vec{\mu}$ en passar a través d'un camp magnètic $\vec{B}$ inhomogeni



$\vec{B}$ en dir. z
Trajectòria del feix en dir. y $\longrightarrow$ $\begin{cases} \frac{\partial B_z}{\partial z} \neq 0 \text{ i negatiu en aquest cas} \\ \frac{\partial B_z}{\partial y} = 0 = \frac{\partial B_z}{\partial x} \; , \; \frac{\partial B_x}{\partial x} \neq 0 \text{ per complir que } \nabla\cdot B = 0 \end{cases}$

Recordem que $\boxed{\vec{\mu} = iA = -\mu_B \frac{\vec{L}}{\hbar}}$ $\vec{L}$ moment angular ; μ_B magnetó de Bohr

$\boxed{\vec{\mu}_e = -g\mu_B \frac{\vec{S}}{\hbar} = -\gamma \vec{S}}$ $\vec{\mu}_e$ moment magnètic intrínsec ; $\vec{S}$ moment angular intrínsec o $\boxed{\text{spin}}$
g raó giromagnètica de l'electró ; $\gamma = g\mu_B/\hbar$

$\boxed{U = -\vec{\mu}\cdot\vec{B}}$ energia potencial d'un dipol magnètic

Llavors el Hamiltonià i les eqs. de moviment són:

$\boxed{H = \frac{\vec{p}^2}{2m} - \vec{\mu}\cdot\vec{B}}$; $\boxed{\dot{\vec{r}} = \frac{\vec{p}}{m}}$; $\boxed{\dot{\vec{p}} = \vec{\nabla}(\vec{\mu}\cdot\vec{B}) = \mu_z B \vec{k}}$; $\boxed{\dot{\vec{\mu}} = -\gamma \overset{\vec{\tau} = \vec{\mu}\times\vec{B}}{\dot{\vec{L}}} = -\vec{\mu}\times(\gamma\vec{B})}$

Si B fos constant, per la última eq. el μ tindria un moviment de precessió (de Larmor), al voltant del camp $\vec{B}$ amb un període de $T = \frac{2\pi}{\omega} = \underset{\sim 10^{-11}\text{s}}{\frac{2\pi}{\gamma B}}$ $\longrightarrow$ molt menor que el temps de pas a través dels imants $\sim 10^{-4}$s

$\Rightarrow$ això fa que només sigui rellevant la component del dipol magnètic en la dir. del $\vec{B}$, pq el valor mitjà en les altres dir. és nul.

Per tant, l'eq. del moviment és : $\dot{\vec{p}} = \vec{\nabla}(\mu\cdot B_z) = \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z}\vec{k} = \mu_z B' \vec{k}$ ens dóna un mov. accelerat en dir. z

$\Rightarrow$ ens donaria un desplaçament vertical de $\boxed{\Delta z = \frac{1}{2}a_z t^2 = \frac{1}{2}\frac{\mu_z B'}{M}\left(\frac{d}{v}\right)^2} \longrightarrow (\Delta z)_{max} \sim 10^{-3}$m

Obs. que el desplaçament és proporcional a μ_z $\begin{cases} S_z > 0 \rightarrow \Delta z < 0 \\ S_z < 0 \rightarrow \Delta z > 0 \end{cases}$

Resultats experimentals: no es veu una línea contínua de punts sino 2 punts corresponents a $\boxed{S_z = \begin{matrix} +\hbar/2 \\ -\hbar/2 \end{matrix}}$

- L'àtom d'argent té un únic e^- a la última capa 5s $\rightarrow$ es comporta com l'espin d'aquest e^-.
- Anomenem aquest 2 possibles estats : $|S_z,+\rangle$, $|S_z,-\rangle$ formen una base de tots els estats possibles en un espai vectorial de dim 2 (matrius 2x2)

$S_z = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ $\quad |S_z,+\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ $\quad |S_z,-\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$

operador (observable)

superposició d'altres estats quàntics !!
combinació lineal de vectors en un espai vectorial

$S_x = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ $\quad |S_x,+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|S_z,+\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|S_z,-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$ $\quad |S_x,-\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}}|S_z,+\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|S_z,-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} -1 \\ 1 \end{pmatrix}$

$S_y = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$ $\quad |S_y,+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|S_z,+\rangle + \frac{i}{\sqrt{2}}|S_z,-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix}$ $\quad |S_y,-\rangle = \frac{i}{\sqrt{2}}|S_z,+\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|S_z,-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} i \\ 1 \end{pmatrix}$

- Matrius de Pauli: $\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ $\quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$ $\quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$
- En general, en dir. $\vec{n}$: $S_{\vec{n}} = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta\, e^{-i\varphi} \\ \sin\theta\, e^{i\varphi} & -\cos\theta \end{pmatrix}$ $\quad |S_{\vec{n}},+\rangle = \begin{pmatrix} \cos\frac{\theta}{2} \\ \sin\frac{\theta}{2} e^{i\varphi} \end{pmatrix}$ $\quad |S_{\vec{n}},-\rangle = \begin{pmatrix} -e^{-i\varphi}\sin\frac{\theta}{2} \\ \cos\frac{\theta}{2} \end{pmatrix}$
- Un cop feta la mesura, treballem sabent de quin estat quàntic es tracta $\begin{cases} |S_z,+\rangle \\ |S_z,-\rangle \end{cases}$

$\begin{cases} \sigma_x|+\rangle = |-\rangle & \sigma_x|-\rangle = |+\rangle \\ \sigma_y|+\rangle = i|-\rangle & \sigma_y|-\rangle = -i|+\rangle \\ \sigma_z|+\rangle = |+\rangle & \sigma_z|-\rangle = -|-\rangle \end{cases}$

$\hat{n} = \begin{pmatrix} \sin\theta\cos\varphi \\ \sin\theta\sin\varphi \\ \cos\theta \end{pmatrix}$ $\quad \hat{n}\cdot\vec{\sigma} = n_1\sigma_1 + n_2\sigma_2 + n_3\sigma_3$

$\hat{n}\cdot\vec{\sigma} = \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta\, e^{-i\varphi} \\ -\sin\theta\, e^{i\varphi} & -\cos\theta \end{pmatrix}$

2. El formalisme matemàtic de la MQ

2.1. Espais vectorials

En MQ utilitzarem espais vect. sobre els complexos.

En molts casos tindrem e v de dim infinita, però només considerarem els de dim finita = n $\longrightarrow$ e.v. $H = \mathbb{C}^n$

- **Producte escalar**
  1. $(\vec{u}, \alpha\vec{v} + \beta\vec{w}) = \alpha(\vec{u},\vec{v}) + \beta(\vec{u},\vec{w})$
  2. $(\vec{u},\vec{v}) = (\vec{v},\vec{u})^*$ (conjugat)
  3. $(\vec{u},\vec{u}) \geq 0$ si $(\vec{u},\vec{u}) = 0 \Rightarrow \vec{u}=0$

  $\downarrow$

  (Espai de Hilbert) $\mathbb{H}$

  $\|\vec{u}\| = (\vec{u},\vec{u})^{1/2}$ real

  $(\alpha\vec{v}+\beta\vec{w}, \vec{u}) = \alpha^*(\vec{v},\vec{u}) + \beta^*(\vec{w},\vec{u})$ antilinealitat

- **Bases ortonormals** $\{\vec{e}_i\}$ (b.o)

  Donat $\vec{u} = \sum_i \alpha_i \vec{e}_i$; $\alpha_i = (\vec{e}_i,\vec{u}) \Rightarrow \vec{u} = \sum_i (\vec{e}_i,\vec{u})\,\vec{e}_i$

  Notació matricial del prod. escalar: $(\vec{u},\vec{v}) = \sum \alpha_i^* \beta_i = (\alpha_1^*, \alpha_2^* \cdots)\begin{pmatrix}\beta_1\\ \beta_2\\ \vdots\end{pmatrix}$

  En dim ∞, els vectors s'associen amb successions de quadrat sumable $\boxed{(\vec{u},\vec{u}) = \sum_i |\alpha_i|^2 < \infty}$

- **Notació de Dirac:** $(\vec{u},\vec{v}) \xrightarrow{\text{producte escalar}} \underset{\text{bra}}{\langle\vec{u}|}\underset{\text{ket}}{\vec{v}\rangle}$

  bra $\to$ aplicació lineal de l'espai de Hilbert H o element de l'e.v. dual H^*

  ket $\to$ vector

  $$\begin{cases} |\alpha\vec{u}+\beta\vec{v}\rangle = \alpha|\vec{u}\rangle + \beta|\vec{v}\rangle \\ \langle\alpha\vec{u}+\beta\vec{v}| = \alpha^*\langle\vec{u}| + \beta^*\langle\vec{v}| \end{cases}$$

- **Producte tensorial:**

  Donats 2 espais de Hilbert (e.H.) H_1 i H_2, l'espai nou producte tensorial de $H_1 \otimes H_2$ tindrà dim = $\dim H_1 \times \dim H_2$

  i les b.o. seran les parelles $\{|\vec{e}_i^{\,(1)}\rangle \otimes |\vec{e}_j^{\,(2)}\rangle\}$

  $\boxed{|+\rangle \otimes |-\rangle = |+\rangle|-\rangle = |+-\rangle}$

  Notació matricial:

  $$\boxed{\begin{pmatrix}\alpha_1\\ \alpha_2\end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix}\beta_1\\ \beta_2\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\alpha_1\beta_1\\ \alpha_1\beta_2\\ \alpha_2\beta_1\\ \alpha_2\beta_2\end{pmatrix}}$$

2.2. Operadors lineals

$A: \mathbb{H} \longrightarrow \mathbb{H}$ t.q $\boxed{A|\alpha\vec{u}+\beta\vec{v}\rangle = \alpha A|\vec{u}\rangle + \beta A|\vec{v}\rangle}$

Els elements de matriu a_{ij} associats amb A és $\boxed{a_{ij} = \langle\vec{e}_i|A|\vec{e}_j\rangle} \Rightarrow \boxed{A|\vec{e}_j\rangle = a_{ij}|\vec{e}_i\rangle}$

Donat $\boxed{|\vec{v}\rangle = \alpha_i|\vec{e}_i\rangle}$ si $\boxed{A|\vec{v}\rangle = |\vec{v}\,'\rangle = \alpha_i'|\vec{e}_i\rangle} \Rightarrow \boxed{\alpha_i'|\vec{e}_i\rangle = A\alpha_i|\vec{e}_i\rangle = \alpha_i A|\vec{e}_i\rangle = \alpha_i a_{ij}|\vec{e}_i\rangle}$

obtenim: $\alpha_i' = \alpha_i a_{ij} = a_{ij}\alpha_i$ not. matricial $\rightarrow$ $\boxed{\begin{pmatrix}\alpha_1'\\ \alpha_2'\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}a_{11} & a_{12}\\ a_{21} & a_{22}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\alpha_1\\ \alpha_2\end{pmatrix}}$

L'element del producte tensorial $\boxed{|\vec{e}_i\rangle \otimes \langle\vec{e}_j| \equiv |\vec{e}_i\rangle\langle\vec{e}_j|}$ és base de tots els operadors lineals t.q $\boxed{A = a_{ij}|\vec{e}_i\rangle\langle\vec{e}_j|}$

En particular l'operador identitat $\boxed{\mathbb{I} = \delta_{ij}|\vec{e}_i\rangle\langle\vec{e}_j| = |\vec{e}_i\rangle\langle\vec{e}_i|}$ $\}$ $|\vec{e}_i\rangle\langle\vec{e}_j| : |\vec{u}\rangle \longrightarrow \langle\vec{e}_j|\vec{u}\rangle|\vec{e}_i\rangle$

$\rightarrow$ **Valors propis i vectors propis:** $\boxed{A|\vec{v}\rangle = \lambda|\vec{v}\rangle} \Rightarrow \boxed{a_{ij}\alpha_j = \lambda\alpha_j}$ $\lambda \to$ autovalor, arrel del polinomi de grau n (dimensió de $\mathbb{H}$) o polinomi característic

Equació: $\boxed{(a_{ij} - \lambda\delta_{ij})\alpha_j = 0} \Rightarrow \boxed{\det(a_{ij} - \lambda\delta_{ij}) = 0}$

- **Funcions d'operadors:** si una funció de x f(x) admet Taylor t.q $f(x) = \sum a_n x^n \Rightarrow \boxed{f(A) = \sum a_n A^n}$ A un operador

  Funció exponencial: $\boxed{e^A = \mathbb{I} + A + \frac{1}{2!}A^2 + \frac{1}{3!}A^3 + \dots = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!}A^n}$

- **Commutador:** $\boxed{[A,B] = AB - BA}$

  (nou operador) $\boxed{[[A,B],B] = 0}$

  $\boxed{[A,BC] = B[A,C] + [A,B]C}$

  $\boxed{[A,B^n] = n[A,B]B^{n-1}}$ per $n>0$

  $$\begin{cases} e^A \cdot e^B = e^{A+B+\frac{1}{2}[A,B]\cdots} \\ e^{A+B} = e^A e^B e^{-\frac{1}{2}[A,B]}\dots \end{cases}$$

  * $C_A = [A,-]$ $C_A(BC) = (C_A B)C + B(C_A C)$ $[C_A, C_B] = C_{[A,B]}$

- <u>Producte tensorial d'operadors</u>: si $A^{(1)}$ actua sobre $\mathcal{H}_1$ i $B^{(2)}$ actua sobre $\mathcal{H}_2$ podem definir $A^{(1)} \otimes B^{(2)}$ que actua sobre $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ t.q.: $(A^{(1)} \otimes B^{(2)})(|\vec{u}^{(1)}\rangle \otimes |\vec{w}^{(2)}\rangle) = (A^{(1)}|\vec{u}^{(1)}\rangle) \otimes (B^{(2)}|\vec{w}^{(2)}\rangle) = \sum a_{ij}^{(1)} |\vec{e}_i^{(1)}\rangle\langle\vec{e}_j^{(1)}|\vec{u}^{(1)}\rangle \otimes \sum b_{i'j'}^{(2)} |\vec{e}_{i'}^{(2)}\rangle \ldots$

$$= \left(\sum_{i,j} \left[\langle \vec{e}_i^{(1)} | A^{(1)} | \vec{e}_j^{(1)} \rangle \langle \vec{e}_j^{(1)} | \vec{u}^{(1)} \rangle |\vec{e}_i^{(1)}\rangle \right] \right) \otimes \left(\sum_{i'j'} \left[\langle \vec{e}_{i'}^{(2)} | B^{(2)} | \vec{e}_{j'}^{(2)} \rangle \langle \vec{e}_{j'}^{(2)} | \vec{w}^{(2)} \rangle |\vec{e}_{i'}^{(2)}\rangle \right] \right) =$$

$$= \sum_{i,i'} \left(\sum_{jj'} a_{ij}^{(1)} b_{i'j'}^{(2)} \langle \vec{e}_j^{(1)} | \vec{u}^{(1)} \rangle \langle \vec{e}_{j'}^{(2)} | \vec{w}^{(2)} \rangle \right) |\vec{e}_i^{(1)}\rangle \otimes |\vec{e}_{i'}^{(2)}\rangle$$

Not. matricial:

$$A^{(1)} \otimes B^{(2)} = \begin{pmatrix} a_{11}^{(1)} \begin{pmatrix} b_{1'1'}^{(2)} & \cdots \\ & \ddots \end{pmatrix} & \cdots \\ \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

Com que $[A^{(1)} \otimes \mathbb{I}^{(2)}, \mathbb{I}^{(1)} \otimes B^{(2)}] = 0 \Rightarrow e^{A^{(1)} \otimes \mathbb{I}^{(2)} + \mathbb{I}^{(1)} \otimes B^{(2)}} = e^{A^{(1)} \otimes \mathbb{I}^{(2)}} e^{\mathbb{I}^{(1)} \otimes B^{(2)}}$

$\Rightarrow \boxed{e^{A^{(1)} + B^{(2)}} = e^{A^{(1)}} \otimes e^{B^{(2)}}}$ i $\boxed{e^{A^{(1)} \otimes \mathbb{I}^{(2)}} = e^{A^{(1)}} \otimes \mathbb{I}^{(2)}}$

Suma de 2 operadors: $A^{(1)} + B^{(2)}$ (informal) $\longrightarrow$ $\boxed{A^{(1)} \otimes \mathbb{I}^{(2)} + \mathbb{I}^{(1)} \otimes B^{(2)} = A^{(1)} + B^{(2)}}$

- <u>Operador adjunt d'un operador</u>: $A^\dagger$ tal que: $\boxed{\langle \vec{u} | A^\dagger | \vec{v} \rangle = \langle A\vec{u} | \vec{v} \rangle}$, $\forall |\vec{u}\rangle, |\vec{v}\rangle$

$(A^\dagger)_{ij} = \langle \vec{e}_i | A^\dagger | \vec{e}_j \rangle = \langle A\vec{e}_i | \vec{e}_j \rangle = \langle \vec{e}_j | A \vec{e}_i \rangle^* = a_{ji}^* \Rightarrow \boxed{A^\dagger = (A^T)^*}$ és el conjugat del transposat d'A.

Propietats:
1. $(A^\dagger)^\dagger = A$
2. $(\alpha A + \beta B)^\dagger = \alpha^* A^\dagger + \beta^* A^\dagger$
3. $(A \cdot B)^\dagger = B^\dagger A^\dagger$
4. $(|\vec{u}\rangle\langle\vec{v}|)^\dagger = |\vec{v}\rangle\langle\vec{u}|$

a més $\boxed{\langle A^\dagger \vec{u} | = \langle \vec{u} | A}$

- <u>Operadors autoadjunts</u>: (o hermítics) $\boxed{A^\dagger = A}$ $\rightarrow$ els <u>λ son reals</u> i es pot trobar una b.o. formada per autovectors.
(no en dim ∞)

Dem: $\lambda^* \langle \vec{u} | \vec{u} \rangle = \langle \lambda \vec{u} | \vec{u} \rangle = \langle A\vec{u} | \vec{u} \rangle = \langle A^\dagger \vec{u} | \vec{u} \rangle = \langle \vec{u} | A | \vec{u} \rangle = \lambda \langle \vec{u} | \vec{u} \rangle \Rightarrow \boxed{\lambda^* = \lambda}$ <u>real</u>

Autovectors corresponents a diferents λ són ortogonals.

El conjunt de λ_i s'anomena <u>espectre</u> de l'operador

En la <u>base d'autovectors</u>, els components de matriu $\boxed{a_{ij} = \langle \vec{e}_i | A | \vec{e}_j \rangle = \lambda_i \delta_{ij}}$ (diagonal)

I l'operador $\boxed{A = \lambda_i \delta_{ij} |\vec{e}_i\rangle\langle\vec{e}_j| = \lambda_i |\vec{e}_i\rangle\langle\vec{e}_i|}$ descomposició o <u>representació espectral</u> d'A

Podem escriure $\boxed{|\vec{e}_i\rangle \equiv |\lambda_i\rangle}$; si fos degenerat amb $n_i > 1$ vectors $\boxed{|\lambda_i ; l_i\rangle}$ (amb $l_i = 1, \ldots n_i$)

- <u>Projectors</u>: operador autoadjunt caracteritzat per $\boxed{\Pi^\dagger = \Pi}$; $\boxed{\Pi^2 = \Pi}$ amb $\lambda = \begin{cases} 0 \\ 1 \end{cases}$ $\left. \begin{array}{l} \Pi^2|\vec{u}\rangle = \Pi\lambda|\vec{u}\rangle = \lambda^2|\vec{u}\rangle \\ \Pi|\vec{u}\rangle = \lambda|\vec{u}\rangle \end{array} \right\} \lambda = \lambda^2$

Representació espectral: $\boxed{\Pi = \sum_{i=1}^{k} |\vec{e}_i\rangle\langle\vec{e}_i|}$ (només per als autovectors amb $\lambda = 1$)

En un $\mathcal{H}$ de dim n $\left. \begin{array}{l} 0 \rightarrow n_0 \text{ autovec} \\ 1 \rightarrow n_1 \text{ autovec} \end{array} \right\} \boxed{n_0 + n_1 = n}$

Per $\forall |\vec{u}\rangle \rightarrow \boxed{|\vec{u}\rangle = \Pi|\vec{u}\rangle + (\mathbb{I} - \Pi)|\vec{u}\rangle}$ expressat com a suma de dos vectors pertanyents a subespais mútuament ortogonals

Així $\forall \Pi$ descompon $\mathcal{H}$ en <u>suma directa ortogonal</u> de dos subespais $\mathcal{H} = \underbrace{\Pi(\mathcal{H})}_{\text{imatge d'}\mathcal{H}\text{ sota }\Pi} \oplus (\mathbb{I} - \Pi)(\mathcal{H})$

Els autovectors amb $\lambda = 1$ formen una base del subespai on Π està projectant

$\forall |\vec{v}\rangle$ normalitzat definim $|\vec{v}\rangle\langle\vec{v}|$ que projecta $\mathcal{H}$ sobre subespai unidimensional generat per $|\vec{v}\rangle$.

- <u>Descomposició d'un operador autoadjunt en projectors</u>:

Per A amb autovalors $\lambda_1, \ldots \lambda_s$, $s \leq n$ (n dim $\mathcal{H}$) t.q. $\sum_i^s n_i = n \longrightarrow \boxed{|\lambda_i ; l_i\rangle \equiv |\vec{e}_i\rangle}$; definim la família de projectors $\Pi_i = \sum_{l_i=1}^{n_i} |\lambda_i ; l_i\rangle\langle\lambda_i ; l_i|$ que satisfà $\sum_{i=1}^{n} \Pi_i = \mathbb{I}$, $\Pi_i \Pi_j = 0$ per $i \neq j$

i descompon $\mathcal{H}$ en suma ortogonal i directa $\boxed{\mathcal{H} = \Pi_1(\mathcal{H}) \oplus \cdots \oplus \Pi_s(\mathcal{H})} \rightarrow$ operador A: $\boxed{A = \sum_{i=1}^{s} \lambda_i \Pi_i}$

En cas d'una funció $\boxed{f(A) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n A^n}$ com que $\boxed{A^n = \sum_{i=1}^{s} \lambda_i^n \Pi_i} \Rightarrow \boxed{f(A) = \sum_{i=1}^{s} f(\lambda_i) \Pi_i}$

- Operadors unitaris: $\boxed{U^\dagger U = \mathbb{I}} \Rightarrow \boxed{U^\dagger = U^{-1}}$

Preserven el producte escalar $\rightarrow \langle U\vec{u}|U\vec{v}\rangle = \langle \vec{u}|U^\dagger U|\vec{v}\rangle = \langle \vec{u}|\vec{v}\rangle$ → són operadors que generalitzen les rotacions.

Autovalors: $U|\vec{u}\rangle = \lambda|\vec{u}\rangle$ per la propietat anterior $\langle \vec{u}|\vec{u}\rangle = \langle U\vec{u}|U\vec{u}\rangle = \lambda^*\lambda\langle \vec{u}|\vec{u}\rangle \rightarrow \lambda^*\lambda = 1 \Rightarrow \boxed{\lambda = e^{i\theta_j}}$ fases

amb el projector corresponent $\Pi_j \Rightarrow \boxed{U = \sum_{j=1}^{s} e^{i\theta_j}\Pi_j}$

Donat una b.o $\{|\vec{e}_i\rangle\}$; $|\vec{e}_i{}'\rangle = U|\vec{e}_i\rangle$ defineix una altra b.o

$\forall\, |\vec{v}\rangle$ es pot expressar en les dues bases $|\vec{v}\rangle = \alpha_i|\vec{e}_i\rangle = \alpha'_i|\vec{e}_i{}'\rangle$ la relació entre les components serà:

$$\boxed{\alpha'_i = \langle e'_i|\vec{v}\rangle = \langle \vec{e}_i{}'|\mathbb{I}|\vec{v}\rangle = \langle \vec{e}_i{}'|\vec{e}_j\rangle\langle \vec{e}_j|\vec{v}\rangle = \langle \vec{e}_i|U^\dagger|\vec{e}_j\rangle\langle \vec{e}_j|\vec{v}\rangle = \langle \vec{e}_i|U^\dagger|\vec{e}_j\rangle\,\alpha_j = U_{ji}^*\,\alpha_j}$$

$$\boxed{\alpha' = (U^T)^*\,\alpha}$$

De la mateixa manera per la matriu:

$$\boxed{a'_{ij} = \langle \vec{e}_i{}'|A|\vec{e}_j{}'\rangle = \langle \vec{e}_i|U^\dagger A U|\vec{e}_j\rangle = \langle \vec{e}_i|U^\dagger|\vec{e}_k\rangle\langle \vec{e}_k|A|\vec{e}_l\rangle\langle \vec{e}_l|U|\vec{e}_j\rangle = U_{ki}^*\,a_{kl}\,U_{lj}}$$

$$\boxed{a' = (U^T)^*\,a\,U} \; ; \; \boxed{A' = U^\dagger A U} \; ; \; \boxed{A = U A' U^\dagger}$$

* Descripcions equivalents del formalisme

Els operadors unitaris defineixen transformacions sobre un estat i sobre operadors unitaris:

$$|\phi\rangle \longrightarrow |\phi'\rangle = U|\phi\rangle$$
$$O \longrightarrow O' = U O U^\dagger$$

$$\begin{array}{ccc} |\phi\rangle & \xrightarrow{U} & |\phi'\rangle \\ O\downarrow & & \downarrow O' \\ |\psi\rangle & \xrightarrow{U} & |\psi'\rangle \end{array}$$

Com que $\langle\phi|\psi\rangle = \langle\phi'|\psi'\rangle$, $\langle\phi|O|\psi\rangle = \langle\psi'|O'|\phi'\rangle$ } Equivalència entre manejar estats $|\phi\rangle$ amb O i manejar estats $|\phi'\rangle$ amb O'

Segons $|\vec{e}_i{}'\rangle = U|\vec{e}_i\rangle$ La representació matricial dels operadors transformats i dels kets en aquesta nova base és idèntica a la representació dels kets i operadors originals en la base original

* Correspondència entre operadors autoadjunts i unitaris

Si A operador autoadjunt $\rightarrow \boxed{A = \sum_{j=1}^{s}\lambda_j\Pi_j}$ podem definir op. unitari associat $\boxed{U_A = e^{iA} = \sum_{j=1}^{s} e^{i\lambda_j}\Pi_j}$

que és un cas particular de funció de A. Noteu que $\boxed{(U_A)^\dagger = e^{-iA}}$ (no és autoadjunt)

Lema de Hadamard: $\boxed{e^{iA}\,O\,e^{-iA} = e^{i[A,-]}\,O}$ [1] per O un operador qualsevol.

on $e^{i[A,-]}\,O \equiv O + i[A,O] + \frac{i^2}{2!}[A,[A,O]] + \dots$

Dem: dues famílies uniparamètriques d'operadors: $f(\lambda) \equiv e^{i\lambda A}\,O\,e^{-i\lambda A}$, $g(\lambda) \equiv e^{i\lambda[A,-]}\,O$ } satisfan la mateixa eq. diferencial $f'(\lambda) = i[A,f(\lambda)]$, $g'(\lambda) = i[A,g(\lambda)]$

i satisfan la mateixa condició inicial $f(0) = g(0) = O$

Si considerem dos espais $\mathbb{H}_1$ i $\mathbb{H}_2$ amb $\boxed{U_1 = e^{iA_1}}$ i $\boxed{U_2 = e^{iA_2}}$ amb A_1 i A_2 autoadjunts $\Rightarrow \boxed{U_1 \otimes U_2 = e^{i(A_1+A_2)}}$

on $A_1 + A_2 = A_1 \otimes \mathbb{I}_2 + \mathbb{I}_1 \otimes A_2$

* Operadors unitaris continus

Si A autoadjunt, podem definir $\boxed{U(t) = e^{itA}}$ amb $t \in \mathbb{R}$ que satisfà $\boxed{\frac{d}{dt}U(t) = iAU(t)}$ amb la condició $\boxed{U(0) = \mathbb{I}}$

Podem escriure també: $\boxed{U(t) = \lim_{n\to\infty}\left[U\left(\frac{t}{n}\right)\right]^n = \lim_{n\to\infty}\left(\mathbb{I} + i\frac{t}{n}A\right)^n}$ → iteració de transformacions infinitesimals.

A primer ordre de ε: $U(\varepsilon) \doteq e^{i\varepsilon A} \simeq \mathbb{I} + i\varepsilon A$

$U(\varepsilon)^\dagger\,U(\varepsilon) \simeq (\mathbb{I} - i\varepsilon A)(\mathbb{I} + i\varepsilon A) \simeq \mathbb{I}$

Transf. infinitesimal: $\delta|\phi\rangle = |\phi'\rangle - |\phi\rangle = U|\phi\rangle - |\phi\rangle = (\mathbb{I} + i\varepsilon A)|\phi\rangle - |\phi\rangle = i\varepsilon A|\phi\rangle$

$\delta O = O' - O = UOU^\dagger - O = (\mathbb{I} + i\varepsilon A)O(\mathbb{I} - i\varepsilon A) - O = i\varepsilon(AO - OA) = i\varepsilon[A,O]$ versió infinitesimal del lema de Hadamard [1]

3. Postulats de la mecànica quàntica

Postulat 1: "La màxima informació possible sobre un sistema físic en un instant donat (t) és el seu estat quàntic, que es representa com un vector (ket) de norma 1 i de fase arbitrària en un espai de Hilbert separable."

Principi de superposició: $\forall$ combinació lineal d'estats físics també és un estat físic.

Per $|\phi_1\rangle$ i $|\phi_2\rangle$ qualssevols (no cal que siguin ortogonals), $|\phi\rangle = c_1|\phi_1\rangle + c_2|\phi_2\rangle$ també serà estat físic.

Considerem $|+\rangle$ i $|-\rangle$ estats d'un e^- $\rightarrow$ $|\phi\rangle = \cos\frac{\theta}{2}|+\rangle + e^{i\theta}\sin\frac{\theta}{2}|-\rangle$

podem triar c_1 real — la fase global és irrellevant

$\hookrightarrow$ la fase relativa sí que és rellevant.

Superposicions en un producte tensorial d'espai de Hilbert: sistema de 2 partícules caracteritzades per l'spin dels dos e^-

$\rightarrow$ $\mathcal{H} = \mathcal{H}^{(1)} \otimes \mathcal{H}^{(2)}$ $\quad$ dim = 4 $\quad$ amb b.o $|+\rangle^{(1)}\otimes|+\rangle^{(2)}$; $|+\rangle^{(1)}\otimes|-\rangle^{(2)}$; $|-\rangle^{(1)}\otimes|+\rangle^{(2)}$; $|-\rangle^{(1)}\otimes|-\rangle^{(2)}$

$$\begin{pmatrix}1\\0\\0\\0\end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix}0\\1\\0\\0\end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix}0\\0\\1\\0\end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix}0\\0\\0\\1\end{pmatrix}$$

L'estat més general serà: $\begin{pmatrix}\alpha\\\beta\\\gamma\\\delta\end{pmatrix}$ on $|\alpha|^2 + |\beta|^2 + |\gamma|^2 + |\delta|^2 = 1$

Obs que hi ha estats de $2e^-$ que no es poden preparar separadament (no factoritzable) p.e.

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}0\\1\\-1\\0\end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|+\rangle|-\rangle - |-\rangle|+\rangle\right) \neq \begin{pmatrix}\alpha_1\\\beta_1\end{pmatrix}\otimes\begin{pmatrix}\alpha_2\\\beta_2\end{pmatrix}$$

$\rightarrow$ Estats entrellaçats (no es pot definir un estat definit a cadascun dels e^-)

Postulat 2: "$\forall$ magnitud del sistema que en principi es pugui mesurar té associat un operador lineal autoadjunt definit sobre l'e.v. dels estats. La totalitat dels autovalors rep el nom d'espectre i els autovectors defineixen una b.o. de $\mathcal{H}$."

$\rightarrow$ Exemple: spin S_z. Autoadjunt $\rightarrow$ $\boxed{(S_z^T)^* = S_z}$ $\quad$ Espectre $\{+\hbar/2, -\hbar/2\}$ $\quad$ Autovectors $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ b.o. de $\mathcal{H}$

Rep. espectral $\boxed{S_z = \frac{\hbar}{2}|+\rangle\langle+| - \frac{\hbar}{2}|-\rangle\langle-|}$ $\quad$ Not. matricial: $S_z = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}$

Observables compatibles: A i B són compatibles si $\exists$ una base completa d'estats que són propis simultàniament de A i de B.

t.q. $A|a_n, b_m, r\rangle = a_n|a_n, b_m, r\rangle$ $\quad$ $B|a_n, b_m, r\rangle = b_m|a_n, b_m, r\rangle$ $\quad$ (r només necessari quan hi ha degeneració)

Teorema: A i B compatibles si i només si $\boxed{[A,B]=0}$ commuten.

- $[A,B]|\phi\rangle = (AB - BA)\sum_{n,m,r} c_{n,m,r}|a_n, b_m, r\rangle = 0 \Rightarrow \boxed{[A,B]=0}$
- $[A,B]=0 \Rightarrow AB|a_n\rangle = BA|a_n\rangle = a_n B|a_n\rangle$ $\rightarrow$ $B|a_n\rangle$ és propi de A amb $\lambda = a_n$

si a_n no és degenerat, $|a_n\rangle$ tmb serà vector propi de B i A simultàniament

En cas de degeneració, podem utilitzar B per trencar aquesta degeneració. Si encara hi ha més degeneració sempre podem afegir més observables compatibles i reduir la degeneració.

Conjunt complet d'observables compatibles (CCOC): Un conjunt d'observables A, B, C... constitueix un CCOC si $\exists$ una única b.o. que és simultàniament pròpia de tots ells sense degeneració.

$\rightarrow$ Exemple: Sist. de 2 e^- $\rightarrow$ $S_z = S_z^{(1)}\otimes\mathbb{I}^{(2)} + \mathbb{I}^{(1)}\otimes S_z^{(2)} = \begin{pmatrix}\hbar&&&\\&0&&\\&&0&\\&&&-\hbar\end{pmatrix}$ $\quad$ Aquesta base és degenerat els λ dels vectors segon i tercer són tots dos igual a 0

Haurem de buscar un altre operador que hi commuti per trencar la degeneració. $\Rightarrow$ l'operador moment angular total $\vec{S}^2$:

$$\vec{S}^2 = \left(\vec{S}^{(1)}\otimes\mathbb{I}^{(2)} + \mathbb{I}^{(1)}\otimes\vec{S}^{(2)}\right)^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 = \hbar^2\begin{pmatrix}2&0&0&0\\0&1&1&0\\0&1&1&0\\0&0&0&2\end{pmatrix}$$

$\vec{S}^2$ i S_z commuten, per tant podem trobar una base que diagonalitzi ambdós operadors

Diagonalitzem $\begin{pmatrix}1&1\\1&1\end{pmatrix}$ $\rightarrow$ $\det\begin{pmatrix}1-\lambda&1\\1&1-\lambda\end{pmatrix} = 0 \Rightarrow \lambda = \{^0_2$

Nova b.o expressada en la base $|+\rangle|+\rangle, |+\rangle|-\rangle, |-\rangle|+\rangle, |-\rangle|-\rangle$

$$\Rightarrow \begin{cases} |1,1\rangle = |+\rangle|+\rangle \\ |1,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle|-\rangle + |-\rangle|+\rangle) \\ |0,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle|-\rangle - |-\rangle|+\rangle) \\ |1,-1\rangle = |-\rangle|-\rangle \end{cases}$$

Notació: $|l,m\rangle$ on $l(l+1)\hbar^2$ és λ de $\vec{S}^2$

i $m\hbar$ és λ de S_z

Postulat 3: "El resultat d'una mesura de l'observable A sobre un estat $|\psi\rangle$ solament pot ser un dels seus λ_i amb la probabilitat de

$\boxed{P_{|\psi\rangle}(A:\lambda_i) = \| \Pi_i |\psi\rangle \|^2 = \langle \psi | \Pi_i | \psi \rangle}$"

- Degeneració: $\Pi_i = \sum_{l_i=1}^{n_i} |\lambda_i; l_i\rangle\langle\lambda_i, l_i|$
- No degeneració: $\Pi_i = \Pi_\lambda = |\lambda\rangle\langle\lambda| \longrightarrow P_{|\psi\rangle}(A:\lambda) = \| |\lambda\rangle\langle\lambda|\psi\rangle \|^2 = |\langle\lambda|\psi\rangle|^2$

$(= \langle\psi|\Pi_\lambda|\psi\rangle = \langle\psi|\lambda_i\rangle\langle\lambda_i|\psi\rangle = |\langle\lambda|\psi\rangle|^2)$

és el conjugat

Valor esperat i incertesa: $\boxed{\langle A \rangle_{|\psi\rangle} = \sum_i \lambda_i P_{|\psi\rangle}(A:\lambda_i) = \langle\psi|\sum \lambda_i \Pi_i|\psi\rangle = \boxed{\langle\psi|A|\psi\rangle}}$

Variància: $\boxed{\sigma_A^2(|\psi\rangle) \equiv \sum (\lambda_i - \bar{\lambda})^2 P_{|\psi\rangle}(A:\lambda_i)} = \sum \lambda_i^2 P_{|\psi\rangle}(A:\lambda_i) - \bar{\lambda}^2 = \boxed{\langle\psi|A^2|\psi\rangle - \langle\psi|A|\psi\rangle^2}$

$\bar{\lambda} \downarrow \langle A \rangle_{|\psi\rangle}$

incertesa: $\boxed{\sigma_A(|\psi\rangle) \equiv \sigma_A = \sqrt{\sigma_A^2(|\psi\rangle)}}$

Si el vector és propi de A $\rightarrow \boxed{\sigma_A^2(|\psi\rangle) = 0}$ la incertesa és 0 ja que el resultat de mesurar A sobre un estat propi de A sempre és el mateix valor λ_i corresponent a aquest vector propi

Comentari sobre el principi de superposició: considerant $|S_x,+\rangle$ com a superposició de $|+\rangle$ i $|-\rangle$

$$P_{|S_x,+\rangle}(S_x:-\hbar/2) = |\langle S_x,-|S_x,+\rangle|^2 = 0 = |\langle S_x,-|(\tfrac{1}{\sqrt2}|+\rangle + \tfrac{1}{\sqrt2}|-\rangle)|^2 \neq \tfrac{1}{2}|\langle S_x,-|+\rangle|^2 + \tfrac12 |\langle S_x,-|-\rangle|^2 =$$
$$= \tfrac12 P_{|+\rangle}(S_x:-\hbar/2) + \tfrac12 P_{|-\rangle}(S_x:-\hbar/2)$$

No se sumen les probabilitats sino les amplituds. $\rightarrow$ DUALITAT ONA-PARTÍCULA

Les relacions d'incertesa de Heisenberg: El producte de les dispersions de dos observables sobre el mateix estat està inferiorment fitat segons el valor esperat del commutador d'ambdós observables.

$$\boxed{\sigma_A(|\psi\rangle)\,\sigma_B(|\psi\rangle) \geq \frac{1}{2}|\langle\psi|[A,B]|\psi\rangle|}$$

1) A,B compatibles $\Rightarrow \boxed{\sigma_A\sigma_B \geq 0}$ No limitat!
2) A,B són variables canòniques conjugades, $\boxed{[A,B] = i\hbar}$ (p.e x i p) $\Rightarrow \boxed{\sigma_x\sigma_p \geq \frac{\hbar}{2}}$
3) En el cas de S_x, S_y com que $\boxed{[S_x,S_y] = i\hbar S_z} \Rightarrow \boxed{\sigma_{S_x}\sigma_{S_y} \geq \frac{\hbar}{2}|\langle\psi|S_z|\psi\rangle|}$

Saturació de les relacions d'incertesa: Per aconseguir que $\boxed{\sigma_A\sigma_B = \frac{1}{2}|\langle\psi|[A,B]|\psi\rangle|}$, $|\psi\rangle$ ha de ser autovector de $\boxed{(A+i\lambda B)}$ per λ real, t.q: $\boxed{(A+i\lambda B)|\psi\rangle = \beta|\psi\rangle}$ amb β complexe. $\boxed{\beta = \langle A\rangle + i\lambda\langle B\rangle}$

La projecció (o reducció o col·lapse)

Postulat 4: "$\forall$ estat $|\psi\rangle$ sobre el qual es fa una mesura de l'obs. A que és filtrant respecte del λ_i passa a trobar-se immediatament després de la mesura en l'estat $\frac{\Pi_i|\psi\rangle}{\|\Pi_i|\psi\rangle\|}$ amb P de $\|\Pi_i|\psi\rangle\|^2$ o és destruït durant el procés de mesura amb P de $1 - \|\Pi_i|\psi\rangle\|^2$."

* $\rightarrow$ Exemple: Stern-Gerlach partícula spin 1. (pàg 41)

* Preparació d'estats i clonació d'estats: La MQ no permet fer còpies (clonar) un estat desconegut

* Desigualtat de Bell i la no-localitat de la MQ: certs processos es produeixen parell de partícules de spin 1/2 que surten en dir. oposades mentre que la seva part d'spin ve descrita per estats que anom. "entrellaçats"

Estats de 2 part. $s = 1/2$ que no es poden preparar de manera indep. $\rightarrow$ no factoritzable:

$$\frac{1}{\sqrt2}\begin{pmatrix}0\\+1\\-1\\0\end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt2}\left(\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}\otimes\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix} - \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}\otimes\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}\right) \neq \begin{pmatrix}\alpha_1\\\beta_1\end{pmatrix}\otimes\begin{pmatrix}\alpha_2\\\beta_2\end{pmatrix}$$

Aquests estats tenen spin=0 en $\forall$ direcció $\boxed{S_{\vec n}|\psi\rangle = \vec n\cdot\vec S|\psi\rangle = 0,\ \forall \vec n}$

Postulat 5: L'evolució temporal. "Entre mesures, el sistema evoluciona segons $\boxed{i\hbar \frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle = H|\psi(t)\rangle}$ on H és l'operador hamiltonià del sistema."

Definim $U(t,t_0)$ t.q $|\psi(t)\rangle = U(t,t_0)|\psi(t_0)\rangle$, si $H \neq H(t) \Rightarrow U(t,t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar}H(t-t_0)}$

Observables constants del moviment: A(t) és una constant del mov. si per $\forall |\psi\rangle(t)$ solució de l'eq. de Schrödinger $\frac{d\langle\psi|A|\psi\rangle}{dt} = 0$

$$\frac{d\langle A\rangle}{dt} = 0$$

$$\frac{d\langle A\rangle}{dt} = \left\langle \frac{\partial\psi}{\partial t}\right|A|\psi\rangle + \langle\psi|\frac{\partial A}{\partial t}|\psi\rangle + \langle\psi|A\left|\frac{\partial\psi}{\partial t}\right\rangle = \frac{1}{i\hbar}\langle[A,H]\rangle + \left\langle\frac{\partial A}{\partial t}\right\rangle = 0 \ ?$$

1) si $A \neq A(t)$; $[A,H] = 0$ commuten

2) si A depèn de t però $\frac{\partial A}{\partial t} = -\frac{1}{i\hbar}[A,H]$

} A és una constant del moviment. $\Leftrightarrow$ $\boxed{i\hbar\frac{\partial A(t)}{\partial t} + [A(t),H(t)] = 0}$

* Operador d'evolució temporal: (per H(t)) $U(t,0) \equiv \begin{pmatrix} e^{-\frac{i}{\hbar}Ht} & 0 \\ 0 & e^{\frac{i}{\hbar}Ht}\end{pmatrix}$

Estats estacionaris: $\boxed{H|E_n\rangle = E_n|E_n\rangle}$

↓ evolució

pàg. 49 $U(t,0)|E_n\rangle = \exp[-iH(t-0)/\hbar]|E_n\rangle = e^{-iE_n(t-0)}|E_n\rangle$

*** Estats purs i estats barrejats:

- Estats purs: aquells que porten la màxima informació que podem tenir del sistema físic que representen.
- Estats barrejats (apèndix C)

Postulat 6: "Els operadors de posició (en coord. cartesianes) i de moment satisfan: $\boxed{[X_i, X_j] = 0 \quad [P_i, P_j] = 0 \quad [X_i, P_j] = i\hbar\delta_{ij}\mathbb{I}}$

Pel cas de dim 1 → ℝ, la funció d'ona ≡ vector infinit dimensional $\phi(x)$

Producte escolar: $\boxed{\langle\phi|\psi\rangle = \int dx\, \phi^*(x)\psi(x)}$

$\phi(x) \in \mathcal{H}$ de funcions de quadrat integrable: $\boxed{\int dx\, |\phi(x)|^2 < \infty}$ Aquest espai es denota $\mathcal{L}^2(\mathbb{R})$ (per $\mathbb{R}^3 \to \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$)

↑ (integral de Lebesgue)

- Un estat completament localitzat en un punt: $\boxed{X|x\rangle = x|x\rangle \ ; \ \lambda = x}$
- L'estat general serà: $\boxed{|\phi\rangle} = \int dx\, \phi(x)|x\rangle = \mathbb{I}|\phi\rangle = \left[\int dx\, |x\rangle\langle x|\right]|\phi\rangle = \boxed{\int dx\, \langle x|\phi\rangle|x\rangle} \to \boxed{\phi(x) = \langle x|\phi\rangle}$

  ↳ funció d'ona
- Els vectors propis de X satisfan: $\boxed{\langle x_1|X|x_2\rangle = x_2\langle x_1|x_2\rangle}$, $\boxed{\langle x_1|X|x_2\rangle = x_1\langle x_1|x_2\rangle}$ } $(x_2 - x_1)\langle x_1|x_2\rangle = 0 \to \boxed{\langle x_1|x_2\rangle = \delta(x_1 - x_2)}$

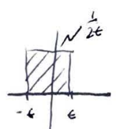
  si $x_1 \neq x_2$, són ortogonals
- Resolució de la identitat: $\boxed{\mathbb{I} = \int dx\, |x\rangle\langle x|}$ ex: $\mathbb{I}|x_0\rangle = \int dx\, |x\rangle\langle x|x_0\rangle = \int dx\, |x\rangle\,\delta(x - x_0) = |x_0\rangle$
- Representació espectral: $\boxed{X = \int dx\, |x\rangle\, x\, \langle x|}$ ex: $X|x_0\rangle = \int dx\, |x\rangle\, x\, \langle x|x_0\rangle = \int dx\, |x\rangle\, x\, \delta(x - x_0) = x_0|x_0\rangle$
- En funció de coord. $\boxed{\langle x|X|\phi\rangle = x\langle x|\phi\rangle}$ em diu com es realitza l'operador X en representació de posicions.
- En $\mathbb{R}^3$ $\boxed{\langle\vec{x}|\vec{X}|\phi\rangle = \vec{x}\langle\vec{x}|\phi\rangle}$

La funció delta de Dirac:

Discret A: $\boxed{\langle a_n|a_m\rangle = \delta_{nm}}$ delta Kroneker $\boxed{\sum_k f(k)\,\delta_{kk'} = f(k')}$

Continu X: $\boxed{\langle x|x'\rangle = \delta(x - x')}$ delta de Dirac $\boxed{\int_{-\infty}^{\infty} dx\, \delta(x-a) f(x) = f(a)}$

Representacions geomètriques: $\delta(x) = \lim_{\epsilon \to 0} F_\epsilon(x)$ on $F_\epsilon(x) = \begin{cases} \frac{1}{2\epsilon} & -\epsilon < x < \epsilon \\ 0 & |x| > \epsilon \end{cases}$



$$= \lim_{\sigma^2 \to 0} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{1}{2}\frac{x^2}{\sigma^2}} \quad \text{(gaussiana)}$$

Propietats:
$$\begin{cases} \delta(x) = \delta(-x) = -x\delta'(x) \\ x\delta(x) = 0 \\ \delta'(x) = -\delta'(-x) \\ \delta(g(x)) = \sum_i \frac{1}{|g'(x_i)|}\delta(x - x_i) \end{cases}$$ on x_i són zeros de $g(x)$

La funció d'ona en l'espai de posicions:

$$\boxed{|\phi(t)\rangle = \int dx\, |x\rangle\langle x|\phi(t)\rangle} \quad \text{on} \quad \boxed{\langle x|\phi(t)\rangle \equiv \phi(x,t)}$$

Normalització: $\boxed{1 = \langle\phi|\phi\rangle = \int dx\, |\phi(x,t)|^2}$

Prob. en un interval: $\boxed{P_{|\phi\rangle}(X : [a,b]) = \int_a^b dx\, (\langle x|\phi\rangle)^2 = \int_a^b dx\, |\phi(x,t)|^2}$

Definint $\boxed{\mathbb{I}_{[a,b]} \equiv \int_a^b dx\, |x\rangle\langle x|} \Rightarrow \boxed{P_{|\phi\rangle}(X : [a,b]) = \| \mathbb{I}_{[a,b]}|\phi\rangle\|^2 = \int_a^b dx\, |\phi(x,t)|^2}$

$|\phi(x,t)^2| \equiv$ densitat de prob.

L'operador P en la representació de posicions: $\boxed{P|p\rangle = p|p\rangle}$; $\boxed{\mathbb{I} = \int dp\, |p\rangle\langle p|}$; $\boxed{P = \int dp\, |p\rangle\, p\, \langle p|}$

- Del postulat 6 deduïm: $\boxed{\langle x|[X,P]|x'\rangle} = \langle x|XP - PX|x'\rangle = (x-x')\langle x|P|x'\rangle = \boxed{i\hbar\,\delta(x-x')}$

  Com que $(x-x')\,\delta'(x-x') = -\delta(x-x')$ i $(x-x')\,\delta(x-x') = 0$

  Obtenim: $\langle x|P|x'\rangle = -i\hbar\,\delta'(x-x')$ representació de P en la base de posicions.

- En general $\boxed{\langle x|P|\phi\rangle = \int dx'\, \langle x|P|x'\rangle\langle x'|\phi\rangle = \int dx'\, (-i\hbar\,\delta'(x-x'))\,\phi(x') = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\phi(x)}$

  en $\mathbb{R}^3$ $\boxed{\langle \vec{x}|\vec{P}|\phi\rangle = (-i\hbar\vec{\nabla})\langle\vec{x}|\phi\rangle}$

  $\boxed{P|\phi\rangle = P\int dx\, \phi(x)|x\rangle = \int dx\, |x\rangle\langle x|P|\phi\rangle = \int dx \left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)\phi(x)|x\rangle}$

  $\boxed{P^n|\phi\rangle = \int dx \left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)^n \phi(x)|x\rangle}$

- Autovectors $|p\rangle$ expressats en la base de posicions: $P|p\rangle = p|p\rangle = \int dx \left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\langle x|p\rangle\right)|x\rangle$

  $\langle x|P|p\rangle = p\langle x|p\rangle = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\langle x|p\rangle \Rightarrow \boxed{\langle x|p\rangle = c\, e^{+\frac{i}{\hbar}px} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\frac{i}{\hbar}px}}$

  on la constant c s'ha calculat segons: $\langle p|p'\rangle = \int dx\, \langle p|x\rangle\langle x|p'\rangle = \frac{1}{2\pi\hbar}\int dx\, e^{-i/\hbar\,(p-p')x} = \delta(p-p')$

  en $\mathbb{R}^3$ $\langle\vec{x}|\vec{p}\rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{x}}$ per tant $|p\rangle = \int dx \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\frac{i}{\hbar}px}\right)|x\rangle$

La funció d'ona en l'espai de moments:

$$\boxed{|\phi(t)\rangle = \int dp\, |p\rangle\langle p|\phi(t)\rangle = \int dp\, \tilde{\phi}(p,t)\,|p\rangle} \quad \text{on} \quad \boxed{\langle p|\phi(t)\rangle \equiv \tilde{\phi}(p,t)}$$

$dx^3 = r^2 d\Omega\, dr$
$\downarrow$
$\sin\theta\, d\theta\, d\varphi$

Prob. $\boxed{P_{|\phi\rangle}(P : [p, p+dp]) = \int |\langle p|\phi\rangle|^2 dp = \int |\tilde{\phi}(p,t)|^2 dp}$

Relació entre $\tilde{\phi}(p,t)$ i $\phi(x,t)$ $\longrightarrow$ transformada de Fourier.

$d^3p = p^2 d\Omega\, dp$

$$\begin{cases} \tilde{\phi}(p,t) = \langle p|\phi\rangle = \int dx\, \langle p|x\rangle\langle x|\phi\rangle = \int dx \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-\frac{i}{\hbar}px}\phi(x,t) \longrightarrow \int d\vec{x}^3 \frac{1}{\sqrt{(2\pi\hbar)^3}} e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{p}\vec{x}}\phi(\vec{x},t) \\ \phi(x,t) = \int dp \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\frac{i}{\hbar}px}\tilde{\phi}(p,t) \end{cases}$$

Anàlogament: $\begin{cases} \boxed{\langle p|X|\phi\rangle = i\hbar\frac{\partial}{\partial p}\langle p|\phi\rangle = i\hbar\frac{\partial}{\partial p}\tilde{\phi}(p)} \\ X|\phi\rangle = X\int dp\, \tilde{\phi}(p)|p\rangle = \int dp\, |p\rangle\langle p|X|\phi\rangle = \int dp\, \left(i\hbar\frac{\partial}{\partial p}\right)\tilde{\phi}(p)|p\rangle \end{cases}$

A més: $\left.\begin{array}{l} \langle x|P^n|\phi\rangle = \left(-i\hbar\frac{\partial\phi(x)}{\partial x}\right)^n\phi(x) \\ \langle x|X^n|\phi\rangle = x^n\phi(x) \\ \langle p|P^n|\phi\rangle = p^n\tilde{\phi}(p) \\ \langle p|X^n|\phi\rangle = \left(i\hbar\frac{\partial}{\partial p}\right)^n\tilde{\phi}(p) \end{array}\right]$

podem expressar l'evolució temporal tant en $\phi(x,t)$ com en $\tilde{\phi}(p,t)$

$\langle\vec{x}|i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\phi(t)\rangle = \langle\vec{x}|\left(\frac{P^2}{2m} + V(\vec{X})\right)|\phi(t)\rangle \Rightarrow i\hbar\frac{\partial\phi(\vec{x},t)}{\partial t} = \left((-i\hbar\vec{\nabla}_x)^2 + V(\vec{x})\right)\phi(\vec{x},t)$

$\langle\vec{p}|i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\phi(t)\rangle = \langle\vec{p}|\left(\frac{P^2}{2m} + V(\vec{X})\right)|\phi(t)\rangle \Rightarrow i\hbar\frac{\partial\tilde{\phi}(\vec{p},t)}{\partial t} = \left(\frac{p^2}{2m} + V(i\hbar\vec{\nabla}_p)\right)\tilde{\phi}(\vec{p},t)$

Teorema d'Ehrenfest: " els valors esperats dels operadors X_i i P_i evolucionen segons les lleis clàssiques, però amb forces mitjanes".

→ Ex: Sigui una partícula sotmesa a un potencial $V(\vec{X})$ → $H = \frac{\vec{P}^2}{2m} + V(\vec{X})$

La variació dels valors esperats seran:

$$\left.\begin{aligned} \frac{d\langle X_i\rangle}{dt} &= \frac{1}{i\hbar}\langle [X_i, H]\rangle = \frac{1}{i\hbar}\left\langle\left[X_i, \frac{P_i^2}{2m}\right]\right\rangle = \frac{1}{i\hbar 2m}\langle 2i\hbar P_i\rangle = \frac{\langle P_i\rangle}{m} \\ \frac{d\langle P_i\rangle}{dt} &= \frac{1}{i\hbar}\langle [P_i, H]\rangle = \frac{1}{i\hbar}\langle [P_i, V]\rangle = -\left\langle \frac{\partial}{\partial x}V - V\frac{\partial}{\partial x}\right\rangle = -\left\langle\frac{\partial V}{\partial x}\right\rangle = -\underbrace{\langle\vec{\nabla}V\rangle}_{\text{mitjana de forces}} \end{aligned}\right\} \text{ són les equacions clàssiques.}$$

En cas que V depengui com a màxim quadràticament de x_i, tindrem $(\vec{\nabla}V)|_{\langle\vec{x}\rangle} = \langle\vec{\nabla}V\rangle$ (oscil·lador harmònic)

Dimensions: $[\delta(\vec{x})] = L^{-3}$ → $[|\vec{x}\rangle] = L^{-3/2}$, $[|\vec{p}\rangle] = M^{-\frac{3}{2}}L^{-\frac{3}{2}}T^{\frac{3}{2}}$ } $[\langle\vec{x}|\vec{p}\rangle] = [\hbar^{-\frac{3}{2}}]$ (pàg 56)

4. Exemples

1) Dispersió espacial d'una partícula lliure

$H = \frac{P^2}{2m}$ Situant-nos en un s.r on $\langle X\rangle(t_0) = \langle P\rangle(t_0) = 0$

El T. Ehrenfest diu: $\frac{d\langle P\rangle}{dt}(t) = 0 \Rightarrow \langle P\rangle(t) = 0 \Rightarrow \frac{d\langle X\rangle}{dt} = \frac{\langle P\rangle}{m} = 0 \Rightarrow \langle X\rangle(t) = 0$

Considerem $\sigma_p^2 = \langle P^2\rangle - \langle P\rangle^2 = \langle P^2\rangle$; $\boxed{\frac{d\sigma_p^2}{dt} = \frac{d\langle P^2\rangle}{dt} = \frac{1}{i\hbar}\langle [P^2, H]\rangle = 0}$ La dispersió del moment σ_p és indep del temps.

$$\sigma_x^2 \to \frac{d^2\sigma_x^2}{dt^2} = \frac{d}{dt}\left(\frac{d\langle X^2\rangle}{dt}\right) = \frac{1}{i\hbar}\frac{d}{dt}\langle [X^2, H]\rangle = \frac{1}{m}\frac{d}{dt}\langle XP + PX\rangle = \frac{2}{m^2}\sigma_p^2 \text{ és constant.}$$

$$\Rightarrow \underbrace{\boxed{\sigma_x^2(t) = \sigma_x^2(t_0) + \frac{\sigma_p^2}{m^2}t^2}}_{\text{(paràbola)}}$$

La dispersió en x_i té mínim per $t=0$ i creix quadràticament tant per $t>0$ com $t<0$.

Pel cas de $t=0$ → cas més favorable on $\sigma_p = \frac{\hbar}{2\sigma_x(0)}$

2) Estats que saturen les relacions d'incertesa posició-moment: (paquet d'ones gaussià)

$\boxed{\sigma_x\sigma_p = \frac{\hbar}{2}}$ han de satisfer $\boxed{(P + i\lambda X)|\psi\rangle = \beta|\psi\rangle}$ amb λ real, β complex $\boxed{\beta = \langle P\rangle + i\lambda\langle X\rangle = p_0 + i\lambda x_0}$

Tindrem: $\langle X\rangle = x_0$ $\langle P\rangle = p_0$ $\sigma_x = \sigma$ $\sigma_p = \frac{\hbar}{2\sigma}$

La funció d'ona serà una gaussiana:

$$\begin{cases} \psi(x) = \frac{1}{(2\pi\sigma^2)^{1/4}} e^{-\frac{1}{4}\frac{(x-x_0)^2}{\sigma^2} + \frac{i}{\hbar}p_0\left(x - \frac{x_0}{2}\right)} & |\psi(x)|^2 = \frac{1}{(2\pi\sigma^2)^{1/2}} e^{-\frac{1}{2}\frac{(x-x_0)^2}{\sigma^2}} \\ \tilde{\psi}(p) = \frac{1}{(2\pi\tilde{\sigma}^2)^{1/4}} e^{-\frac{1}{4}\frac{(p-p_0)^2}{\tilde{\sigma}^2} - \frac{i}{\hbar}\left(p - \frac{p_0}{2}\right)x_0} & |\psi(p)|^2 = \frac{1}{(2\pi\tilde{\sigma}^2)^{1/2}} e^{-\frac{1}{2}\frac{(p-p_0)^2}{\tilde{\sigma}^2}} \end{cases}$$

on $\tilde{\sigma} \equiv \frac{\hbar}{2\sigma}$

Evolució temporal de $|p\rangle$: $|p\rangle$ estats propis de P, també són propis de H → $e^{-\frac{i}{\hbar}Ht}|p\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}\frac{p^2}{2m}t}|p\rangle$

$\phi(x,t) = \langle x|e^{-\frac{i}{\hbar}Ht}|p\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{i\frac{p}{\hbar}\left(x - \frac{p}{2m}t\right)}$ representa una ona plana que va cap a $\begin{cases}\text{dreta } p>0 \\ \text{esquerra } p<0\end{cases}$

amb velocitat: $v_f = \frac{|p|}{2m} = \sqrt{\frac{E(p)}{2m}}$; $E(p) \equiv \frac{p^2}{2m}$ velocitat de fase $v_f = \frac{1}{2}v_c$ clàssica ja que $|p\rangle$ són no realitzables físicament.

Evolució temporal lliure d'un paquet d'ones gaussià: $|\phi(t)\rangle$

$\phi(x,t)$

$\tilde{\phi}(p,t)$

3) Evolució lliure d'un paquet d'ona qualsevol

Aplicant $\sigma_x \sigma_p = \frac{\hbar}{2}$ a $\forall$ paquet d'ona

$$|\phi(t=0)\rangle = \int dp\, \tilde{\phi}(p)|p\rangle \quad \text{amb} \quad \langle\phi(0)|\phi(0)\rangle = 1 \quad \text{normalitzat}$$

$$|\phi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}Ht}|\psi(0)\rangle = \int dp\, \tilde{\phi}(p)\, e^{-\frac{i}{\hbar}E(p)t}|p\rangle \quad ; \quad E(p) \equiv \frac{p^2}{2m}$$

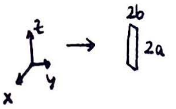
$$\phi(x,t) = \langle x|\psi(t)\rangle = \int dp\, \tilde{\phi}(p)\, e^{-\frac{i}{\hbar}E(p)t}\langle x|p\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int dp\, \tilde{\phi}(p)\, e^{i\left(\frac{px}{\hbar} - \frac{E(p)}{\hbar}t\right)}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\, e^{\frac{i}{\hbar}\left(p_0 v_g t - \frac{p_0^2}{2m}t\right)} \int dp\, \tilde{\phi}(p)\, e^{\frac{i}{\hbar}(x - v_g t)} = A\,\phi(x - v_g t, 0) \quad \left(\begin{array}{c}\text{La mateixa funció} \\ \text{desplaçat}\end{array}\right)$$

on $v_g = \frac{p}{2m}$ velocitat de grup

$|\phi(x,t)|^2 \simeq |\phi(x - v_g t, 0)|^2$ La densitat de prob. es propaga a v_g mantenint la forma.

4) Difracció per una escletxa:



Efecte quàntic en eix x: $\psi(x,0) = A$ constant si $|x| < b$

$$\tilde{\psi}(p,0) = \frac{A}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int_{-b}^{b} dx\, e^{-\frac{i}{\hbar}px} \quad (\text{transf. Fourier}) \Rightarrow \frac{2|A|^2}{\pi\hbar}\,\frac{\sin^2(pb/\hbar)}{(p/\hbar)^2} = |\tilde{\psi}(p,0)|^2$$

Resultat després de passar per l'escletxa:

$$|\psi(x,t)|^2 \sim \frac{\sin^2(mxb/\hbar t)}{(mx/\hbar t)^2} \quad \text{on} \quad x = \frac{p}{m}t \qquad t = \frac{Lm}{p y_0}$$ temps que triga a arribar a la pantalla

5) L'oscil·lador harmònic

$$\boxed{H = \frac{P^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 X^2}$$ definint $\boxed{b \equiv \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}}$ $\longrightarrow$ operadors adimensionals $\left\{\begin{array}{l}\boxed{\tilde{X} = \frac{1}{b}X} \\ \boxed{\tilde{P} = \frac{b}{\hbar}P}\end{array}\right.$ amb $\boxed{[\tilde{X}, \tilde{P}] = i\mathbb{I}}$

$$\boxed{H = \frac{1}{2}\hbar\omega\left[\tilde{X}^2 + \tilde{P}^2\right]}$$ introduint $\boxed{a \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(\tilde{X} + i\tilde{P})}$, $\boxed{a^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(\tilde{X} - i\tilde{P})}$ amb $\boxed{[a, a^+] = \mathbb{I}}$

$$\boxed{X = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(a + a^+)} \qquad \boxed{P = -i\sqrt{\frac{m\omega\hbar}{2}}(a - a^+)}$$

$$\boxed{H = \hbar\omega\left[a^+a + \frac{1}{2}\right] = \hbar\omega\left(N + \frac{1}{2}\right)}$$ amb $\boxed{N \equiv a^+a}$ satisfà $\left\{\begin{array}{l}[H, a] = -\hbar\omega a \\ [H, a^+] = \hbar\omega a^+\end{array}\right.$

Calculem:

$$\boxed{H|E_n\rangle = E_n|E_n\rangle}$$

$Ha|E_n\rangle = (aH - \hbar\omega a)|E_n\rangle = (E_n - \hbar\omega)\,a|E_n\rangle$ $\rightarrow$ $a|E_n\rangle$ vector propi amb $\lambda = (E_n - \hbar\omega)$ $\rightarrow$ a operador de baixada

$Ha^+|E_n\rangle = (a^+H + \hbar\omega a^+)|E_n\rangle = (E_n + \hbar\omega)\,a^+|E_n\rangle$ $\rightarrow$ $a^+|E_n\rangle$ vector propi amb $\lambda = (E_n + \hbar\omega)$ $\rightarrow$ a^+ operador de pujada.

Com que $\langle H\rangle$ no poden ser negatius $\langle\phi|a^+a|\phi\rangle = \|a|\phi\rangle\|^2$ prenem E_0 com el mínim dels autovalors d'H

$$a|E_0\rangle = 0 \Rightarrow \hbar\omega a^+a|E_0\rangle = (H - \tfrac{1}{2}\hbar\omega)|E_0\rangle = (E_0 - \tfrac{1}{2}\hbar\omega)|E_0\rangle = 0 \Rightarrow E_0 = \tfrac{1}{2}\hbar\omega$$

D'aquesta manera:

$|E_1\rangle \propto a^+|E_0\rangle \rightarrow E_1 = \frac{\hbar\omega}{2} + \hbar\omega$

$|E_2\rangle \propto a^{+2}|E_0\rangle \rightarrow E_2 = \frac{\hbar\omega}{2} + 2\hbar\omega$

$|E_n\rangle \propto a^{+n}|E_0\rangle \rightarrow E_n = \frac{\hbar\omega}{2} + n\hbar\omega = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$

Normalitzem:

$|E_{n+1}\rangle = c_{n+1}\, a^+|E_n\rangle$

$1 = |c_{n+1}|^2\langle E_n|aa^+|E_n\rangle = |c_{n+1}|^2(n+1) \Rightarrow c_{n+1} = \frac{1}{\sqrt{n+1}}$

$|E_n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}\, a^{+n}|E_0\rangle$

Per tant:

$$\boxed{a|E_n\rangle = \sqrt{n}\,|E_{n-1}\rangle}$$

$$\boxed{a^+|E_n\rangle = \sqrt{n+1}\,|E_{n+1}\rangle}$$

$$\boxed{N|E_n\rangle = n|E_n\rangle}$$ operador per comptar el nivell d'energia

* Les funcions d'ona ϕ_n són en funció dels polinomis d'Hermite.

Càlcul d'incerteses $(\Delta x_n)^2 = \frac{\hbar}{\omega m}(n + \frac{1}{2})$

$(\Delta P_n)^2 = m\hbar\omega\,(n + \frac{1}{2})$

Representació matricial de H, a^+, a, N, X, P (pag 68)

6) Descripcions equivalents

$$\begin{tikzcd} |\psi_1(t)\rangle \arrow[r, "O(t)"] \arrow[d, "A(t)"'] & |\psi_1'(t)\rangle \arrow[d, "A'(t)"] \\ |\psi_2(t)\rangle \arrow[r, "O(t)"] & |\psi_2'(t)\rangle \end{tikzcd}$$

[En MQ és equivalent dir que un estat evoluciona com que dir que és l'operador el que evoluciona]

$O(t)$ operador unitari $\rightarrow$ $\boxed{O(t) = U(t)}$

Estat: $|\psi'(t)\rangle = O(t)|\psi(t)\rangle$

Operador: $A'(t) = O(t)\,A(t)\,O^{+}(t)$

→ Tant els autovalors com les prob. són invariants sota $\forall$ transformació <u>unitària</u>

- Si $|\psi(t)\rangle$ és autovector d'A amb $\lambda = a(t)$ llavors $|\psi'(t)\rangle$ és autovector d'A' amb el mateix $\lambda = a(t)$

$$A'(t)|\psi'(t)\rangle = O(t)A(t)O^{+}(t)\,O(t)|\psi(t)\rangle = a(t)O(t)|\psi(t)\rangle = a(t)|\psi'(t)\rangle$$

- Igualtat de les probabilitats:

$$P_{|\psi\rangle}(A:\lambda_i) = \langle\psi|\Pi_i|\psi\rangle = \langle\psi|O^{+}\underbrace{O\,\Pi_i\,O^{+}}_{\Pi_i'}O|\psi\rangle = \langle\psi'|\Pi_i'|\psi'\rangle = P_{|\psi'\rangle}(A':\lambda_i)$$

<u>Evolució temporal dels estats i operadors transformats:</u>

Com que $O(t)$ depèn del temps, fins i tot partint d'operadors indep. del temps, el seu transformat en dependrà.

- Hamiltonià transformat $\longrightarrow$ $\boxed{H'(t) = O(t)\,H(t)\,O^{+}(t)}$ $\xrightarrow{\text{repartit en}}$ $\boxed{H'(t) = H'_{est}(t) + H'_{op}(t)}$

H'_{est}: evolució dels estats; H'_{op}: evolució dels operadors

Per H'_{est} ha de cumplir Schrödinger: $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi'(t)\rangle = H'_{est}(t)|\psi'(t)\rangle$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|O(t)\psi(t)\rangle = i\hbar\,O(t)\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle + i\hbar|\psi(t)\rangle\frac{\partial}{\partial t}O(t) = \left(O(t)H(t)O^{+}(t) + i\hbar\frac{\partial O(t)}{\partial t}O^{+}(t)\right)|\psi'(t)\rangle \equiv H'_{est}|\psi'(t)\rangle$$

Definim: $$H'_{est} \equiv i\hbar\frac{\partial O(t)}{\partial t}O^{+}(t) + O(t)\,H(t)\,O^{+}(t)$$

Per H'_{op}: $$i\hbar\frac{\partial O(t)}{\partial t}A(t) + i\hbar\,O(t)\frac{\partial A(t)}{\partial t} = i\hbar\frac{\partial A'(t)}{\partial t}O(t) + i\hbar A'(t)\frac{\partial O(t)}{\partial t}$$

Trobarem: $$H'_{op} \equiv -i\hbar\frac{\partial O(t)}{\partial t}O^{+}(t)$$

<u>Imatges d'evolució temporal de:</u>

Schrödinger $\boxed{O(t) = \mathbb{I}}$ evolució temporal <u>només</u> dels <u>estats</u>, els <u>operadors no evolucionen</u>.

$$\boxed{i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle_S = H_S|\psi(t)\rangle_S} \qquad \boxed{H'_{est} = H_S} \qquad \boxed{H'_{op} = 0}$$

Heisenberg $\boxed{O(t) = U^{+}(t,t_0)}$ Els <u>estats no tenen evolució</u>, <u>només evolucionen els operadors</u>

$$\boxed{|\psi(t)\rangle_H = U^{+}(t,t_0)\,|\psi(t)\rangle_S = U^{+}(t,t_0)\,U(t,t_0)\,|\psi(t_0)\rangle_S = |\psi(t_0)\rangle_S}$$ estat inicial!

Per l'operador d'evolució temporal:

$$i\hbar\frac{\partial U(t,t_0)}{\partial t} = H\,U(t,t_0) \Rightarrow i\hbar\frac{\partial U^{+}(t,t_0)}{\partial t} = -U^{+}(t,t_0)\,H(t)$$

$$i\hbar\frac{\partial O(t)}{\partial t}O^{+}(t) = i\hbar\frac{\partial U^{+}(t,t_0)}{\partial t}U(t,t_0) = -U^{+}(t,t_0)\,H(t)\,U(t,t_0) \Rightarrow \boxed{H'_{est} = 0}$$

Per $\boxed{H'_{op}} = H'(t) - H'_{esp} = H'(t) = \overline{U^{+}(t,t_0)\,H(t)\,U(t,t_0)} \equiv H_H$

Per tant, l'operador $A_H(t)$:

$$\boxed{i\hbar\frac{\partial A_H(t)}{\partial t} = [A_H(t), H_H(t)] + i\hbar\,U^{+}(t,t_0)\frac{\partial A(t)}{\partial t}U(t,t_0)}$$ equació de Heisenberg

Per als operadors posició i moment

$$\left.\begin{array}{l} \boxed{\dfrac{dX_H}{\partial t} = \dfrac{1}{i\hbar}[X_H, H_H]} \\ \boxed{\dfrac{dP_H}{\partial t} = \dfrac{1}{i\hbar}[P_H, H_H]} \end{array}\right\}$$

Si <u>ni H ni A depenen del temps</u> $H_H(t) = H$ $\rightarrow$ $\boxed{i\hbar\frac{\partial A_H(t)}{\partial t} = [A_H(t), H]}$

Dirac $\boxed{O(t) = U_0^\dagger(t,t_0)}$ "interacció"

$\boxed{H = H_0 + H_1} \rightarrow$ interacció o potencial $H_1 = V(x)$

evolució lliure $\boxed{H_0 = \dfrac{P}{2m}}$

Els estats només evolucionen segons la interacció H_1

Els operadors evolucionen "lliurement" com si no hi hagués interacció.

Calculem H'est:

$$\boxed{H_I \equiv H'_{est} = i\hbar \frac{\partial O(t)}{\partial t} O^+(t) + O(t) H(t) O^+(t) = -U_0^\dagger(t,t_0) H_0(t) U_0(t,t_0) + U^+(t,t_0) H(t) U(t,t_0) =}$$

$$= \boxed{U_0^+(t,t_0) H_1(t) U(t,t_0)}$$

Calculem H'op:

$$\boxed{H'_{op} = H'(t) - H'_{est}(t) = U^+_0(t,t_0) H_0(t) U_0(t,t_0)}$$

Eq. evolució en imatge d'interacció:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle_I = H_I(t) |\psi(t)\rangle_I$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}(A_I(t)) = [A_I(t), H'_{op}(t)] + i\hbar U_0^\dagger(t,t_0) \frac{\partial A_S(t)}{\partial t} U_0(t,t_0) \xrightarrow[A_S \neq A_S(t) \text{ no depèn de } t]{H_0(t) = H_0 \text{ constant}} \boxed{i\hbar \frac{\partial A_I(t)}{\partial t} = [A_I(t), H_0]}$$

5. Simetries i lleis de conservació

1) Introducció

- Donat un sistema físic (clàssic o quàntic) direm que una transformació que actua sobre les solucions és una SIMETRIA d'aquest sistema si passa de solucions a solucions. $|\psi(t)\rangle \longrightarrow |\psi'(t)\rangle$ també és solució de Schrö.

- Relació amb les constants del mov. $\rightarrow$ si $H = T+V$ hamiltonià no depèn de la coord x (H invariant o simètric sota canvis de $\vec{x} \rightarrow \vec{x} + (a,0,0)$), és a dir, qualsevol translació en x ens dona una altra trajectòria possible $\Rightarrow$ l'eq Hamilton $\dot{p}_x = -\dfrac{\partial H}{\partial x} = 0$ ens assegura que p_x és una quantitat conservada.

- Dos descripcions equivalents de canvi de SRI:
  - Actiu: moure físicament el sistema de lloc $\equiv$ canvi dels estats sense tocar els observables.
  - Passiu: desplacem l'origen de coord. del SRI $\equiv$ canvia els observables i deixa intacte els estat

- Sistema físic:
  - aïllat
  - no aïllat

  El principi de la relativitat només s'aplica a sist. aïllats. Però moltes vegades considerarem un sistema físic no aïllat com p.e. un àt. d'argent sotmès a camp magnètic extern.

Exemple

Donada una partícula amb un estat $|\psi\rangle \longrightarrow$ funció d'ona $\langle x|\psi\rangle$

- Passiu: canviem SRI per una translació de magnitud a, tq el nou observable $\boxed{X_N = X - a\mathbb{I}} \Rightarrow X_N|x\rangle_N = x|x\rangle_N$

  Noteu que $X|x\rangle_N = (X_N + a\mathbb{I})|x\rangle_N = (x+a)|x\rangle_N$ de manera que $\boxed{|x\rangle_N = |x+a\rangle}$

  La transf. $|x\rangle \rightarrow |x\rangle_N$ és una transf. unitària $T_a|x\rangle = |x\rangle_N = |x+a\rangle$ El mateix $|\psi\rangle$ es pot escriure en termes de X o X_N

- Activa: definim T_a directament sobre $|\psi\rangle$: $\boxed{|\psi_N\rangle \equiv T_a|\psi\rangle}$

  En representació de posicions: $\boxed{\psi_N(x) = \langle x|\psi_N\rangle = \langle x|T_a|\psi\rangle = \langle x-a|\psi\rangle = \psi(x-a)}$

  La transf. $|\psi\rangle \longrightarrow |\psi_N\rangle$ expressa la interpretació activa del canvi de SRI.

Noteu que $T_a X|x\rangle = x T_a|x\rangle = x|x\rangle_N = X_N|x\rangle_N = X_N T_a|x\rangle \Rightarrow \boxed{X_N = T_a X T_a^\dagger}$ canvi dels observables en el punt de vista passiu

Si a més és una simetria, H ha de satisfer: $\boxed{H_N = H} \Rightarrow \boxed{[T_a, H] = 0}$ (en el cas que $T_a \neq T_a(t)$ no depèn de t)

Versió activa: si $|\psi\rangle$ és solució de $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle = H|\psi(t)\rangle \Rightarrow \boxed{i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi_N(t)\rangle} = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}T_a|\psi(t)\rangle = i\hbar T_a \frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle = T_a H|\psi(t)\rangle$

$$= H T_a|\psi(t)\rangle = \boxed{H|\psi_N(t)\rangle}$$

- Condició de simetria:
$$\boxed{\left.\begin{array}{ll} |\psi(t)\rangle \rightarrow |\psi_N(t)\rangle \text{ també és sol.} & (\text{Activ}) \\ H_N = H & (\text{Passiu}) \end{array}\right\} \text{ en resum } [T_a, H] = 0}$$

2) Simetries en mecànica quàntica

Ta seran operadors, compatibles amb el Pp. de superposició i invertibles. També conserva les prediccions probabilístiques.

- **Def:** una transf $O: \mathcal{H} \longrightarrow \mathcal{H}$ (espai de Hilbert) és una simetria si:
  1) O és invertible
  2) $O|\psi\rangle = |\psi'\rangle$ si $O|\phi\rangle = |\phi'\rangle \Rightarrow |\langle\phi'|\psi'\rangle| = |\langle\phi|\psi\rangle|$ per $\forall |\psi\rangle, |\phi\rangle \in \mathcal{H}$.
  3) Per $\forall |\psi\rangle$; $O|\psi\rangle = |\psi'\rangle$ també és sol. de Schrö.

- Teorema de Wigner → O només pot ser un operador unitari o antiunitari.

  Antiunitari → $O(\alpha|\psi\rangle + \beta|\phi\rangle) = \alpha^* O|\psi\rangle + \beta^* O|\phi\rangle$; $\boxed{\langle O\phi|O\psi\rangle = \langle\phi|\psi\rangle^*}$ (s'aplica a simetries d'inversió temporal)

- Condicions de simetria sobre H

  Si $|\psi'(t)\rangle = O(t)|\psi(t)\rangle$ és solució de Schrö: $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi'(t)\rangle = H(t)|\psi'(t)\rangle \Rightarrow$

  $$\Rightarrow i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi'(t)\rangle = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}(O(t)|\psi(t)\rangle) = i\hbar\, O(t)\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle + i\hbar\frac{\partial O(t)}{\partial t}|\psi(t)\rangle = \left(O(t)HO^\dagger(t) + i\hbar\frac{\partial O(t)}{\partial t}O^\dagger(t)\right)|\psi'(t)\rangle$$

  $\Rightarrow H(t) = O(t)H(t)O^\dagger(t) + i\hbar\frac{\partial O(t)}{\partial t}O^\dagger(t)$ $\Rightarrow$ $O(t)$ és una transf. de simetria per H si $\boxed{i\hbar\frac{\partial O(t)}{\partial t} + [O(t), H(t)] = 0}$ *

  $\Rightarrow$ si O no es en funció de $t \Rightarrow \boxed{[O, H(t)] = 0}$ ← $O \neq O(t)$

- Teorema de Noether

  Cas en que H és invariant sota un conjunt de transf. simetria (unitaris) que formen un grup

  - Grup de transformacions

    Per un parell d'elements d'un grup de transf. T_1 i T_2, els operadors seran $O(T_1)$, $O(T_2)$

    En el formalisme de MQ $\boxed{O(T_2)O(T_1) = O(T_2T_1)\,e^{i\theta}}$ seran iguals exepte per una fase.

    Per tal que $T_i \to O(T_i)$ sigui realment una representació del grup T, cal que totes les fases $\theta = 0$.

    En el cas de les translacions i rotacions sí es compleix, que a més a més son grups de Lie $\Rightarrow$ $\boxed{O_s(\alpha_1 \dots \alpha_n) = \exp\left(\sum_{l=1}^{n} i\alpha_l G_l\right)}$

    en aquests grups, els elements queden definits amb n paràmetres $\alpha_1 \dots \alpha_n$

    $(G_l = G_l^\dagger) \to$ generadors del grup

  - Constants del moviment i generadors de simetria

    Considerant un subgrup uniparamètric del grup anterior tq $O_s(t)\,O_{s'}(t) = O_{s+s'}(t)$

    $\Rightarrow \boxed{O_s(t) = e^{isA(t)}}$ $A(t)$ és el generador de la simetria $O_s(t)$, i satisfà $\boxed{A(t) = \frac{1}{i}\frac{d}{ds}O_s(t)\Big|_{s=0}}$

- Diagramàticament:

$$\begin{tikzcd} |\psi(t_0)\rangle \arrow[r, "O_s(t_0)"] \arrow[d, "U(t,t_0)"'] & |\psi'(t_0)\rangle \arrow[d, "U(t,t_0)"] \\ |\psi(t)\rangle \arrow[r, "O_s(t)"] & |\psi'(t)\rangle \end{tikzcd}$$

$\Rightarrow \boxed{U(t,t_0)\,O_s(t_0) = O_s(t)\,U(t,t_0)}$ si derivem respecte t i fem $t \to t_0$, recuperem $i\hbar\frac{\partial O(t)}{\partial t} + [O(t), H(t)] = 0$

- Si definim $|\psi_s(t)\rangle = e^{isA(t)}|\psi(t)\rangle \longrightarrow$ obeeix $\frac{\partial}{\partial s}|\psi_s(t)\rangle = i\,A(t)\,|\psi_s(t)\rangle$

  Podem parlar d'$A(t)$ com el generador de la simetria com que el hamiltonià és el generador de l'evolució temporal.

  Subs: $e^{isA(t)}\,U(t,t_0) = U(t,t_0)\,e^{isA(t_0)}$ ⟶ deriv respecte s i fent $s=0 \Rightarrow$

  $\Rightarrow$ $A(t)\,U(t,t_0) = U(t,t_0)\,A(t_0)$ ⟶ $A^2(t)\,U(t,t_0) = A(t)\,U(t,t_0)\,A(t_0) = U(t,t_0)\,A^2(t_0)$ i així per qualsevol potència n.

  Apliquem $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}$: $i\hbar\frac{\partial A(t)}{\partial t}U(t,t_0) + A(t)\,H(t)\,U(t,t_0) = H(t)\,U(t,t_0)\,A(t_0) = H(t)\,A(t)\,U(t,t_0)$

  $\Rightarrow$ $\boxed{i\hbar\frac{\partial A(t)}{\partial t} + [A(t), H(t)] = 0}$ ** $\Leftrightarrow$ Condició $A(t)$ sigui generador de simetria.

  $\Rightarrow$ $A(t)$ és constant del moviment (apartat Postulat 5)

Demostrem la inversa: si $A(t)$ és constant mov. $\Rightarrow e^{iA(t)s}$ aplica solucions a solucions. Només cal veure que $A(t)|\psi(t)\rangle$ també és solució.

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}(A(t)|\psi(t)\rangle) = i\hbar\frac{\partial A(t)}{\partial t}|\psi(t)\rangle + A(t)H(t)|\psi(t)\rangle = \left(-[A(t),H(t)] + A(t)H(t)\right)|\psi(t)\rangle = H(t)A(t)|\psi(t)\rangle = H(t)(A(t)|\psi(t)\rangle)$$ ✓

$\longrightarrow A|\psi(t)\rangle$ també serà sol., ídem $A(t)^n|\psi(t)\rangle \;\forall n \Rightarrow e^{isA(t)}|\psi(t)\rangle$ també ho serà.

Teorema de Noether en MQ: $\boxed{\text{Constants del moviment} \Leftrightarrow \text{Generadors de simetria}}$

- En cas $\boxed{A \neq A(t)} \Rightarrow$ Condició es resumeix en $\boxed{[A, H(t)] = 0}$ ó $\boxed{[O_S, H(t)] = 0}$

- Principi de relativitat de Galileu

- També podem utilitzar les simetries de la següent manera: "Si assumim com a principi que la natura presenta unes determinades simetries, aleshores les condicions anteriors * ; ** expressen condicions sobre els possibles hamiltonians acceptables.
- MQ galileana:
  - translacions espacials $\vec{x}' = \vec{x} + \vec{a} \Leftrightarrow$ conservació de $\vec{P}$
  - translacions temporals $t' = t + b \Leftrightarrow$ conservació de H
  - rotacions $x_i' = R_{ij}x_j$ amb $R_{ij}R_{kj} = \delta_{ik} \Leftrightarrow$ conservació de $\vec{L} \equiv \vec{X} \times \vec{P}$
  - boost $\vec{x}' = \vec{x} + \vec{v}t \Leftrightarrow$ conservació de $\vec{G}(t) \equiv m\vec{X} - t\vec{P}$ velocitat centre de masses.
- Sistemes aïllats: $\boxed{H \neq H(t)}$ (veurem que només depèn del temps la $\vec{G}(t)$)

- La partícula lliure sense spin (el cas més senzill) $\boxed{H = \frac{P^2}{2m}}$

- **Translacions:** generador $\vec{P} \Rightarrow e^{\frac{i}{\hbar}\vec{a}\vec{P}}|\psi\rangle$

En la representació de posicions: $\langle \vec{x}| e^{\frac{i}{\hbar}\vec{a}\vec{P}}|\psi\rangle = e^{\frac{i}{\hbar}\vec{a}(-i\hbar)\vec{\nabla}}\langle \vec{x}|\psi\rangle = e^{\vec{a}\vec{\nabla}}\psi(\vec{x}) \underset{\text{Taylor}}{=} (1 + a_i\partial_i + \frac{1}{2!}a_ia_j\partial_i\partial_j + \dots)\psi(\vec{x}) =$

$= \psi(\vec{x}) + a_i\partial_i\psi(\vec{x}) + \dots = \psi(\vec{x}+\vec{a}) = \langle \vec{x}+\vec{a}|\psi\rangle$

Per tant $\boxed{\underbrace{e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{a}\vec{P}}}_{U_T(x_0)}|\vec{x}\rangle = |\vec{x}+\vec{a}\rangle}$ en el cas d'un impuls $p' = p + p_0$: $\tilde{U}_T(p_0) = e^{+\frac{i}{\hbar}p_0\vec{X}}$

- **Rotacions:** generador $\underbrace{L_z = XP_y - YP_x}_{\text{Rotació respecte eix z}}$. Notació general d'una rotació $R(\gamma, \hat{n})$ (angle, eix rotació) matriu 3x3 en 3dim

En repre. de posicions: $\langle \vec{x}| e^{\frac{i}{\hbar}\gamma L_z}|\psi\rangle = e^{\frac{i}{\hbar}\gamma(-i\hbar)(x\partial_y - y\partial_x)}\langle \vec{x}|\psi\rangle = e^{\gamma(x\partial_y - y\partial_x)}\psi(\vec{x})$

Prenem coord. polars $\rightarrow x\partial_y - y\partial_x = \partial_\varphi \Rightarrow e^{\gamma(x\partial_y - y\partial_x)}\psi(r,\theta,\varphi) = e^{\gamma\partial_\varphi}\psi(r,\theta,\varphi) \underset{\text{Taylor}}{=} \psi(r,\theta,\varphi+\gamma)$

El pas $(r,\theta,\varphi) \rightarrow (r,\theta,\varphi+\gamma)$ el produeix la rotació $R(\gamma,\hat{k})$ sobre $\vec{x}$, per tant

$$\langle \vec{x}| e^{\frac{i}{\hbar}\gamma L_z}|\psi\rangle = \psi(R(\gamma,\hat{k})\vec{x}) = \langle R(\gamma,\hat{k})\vec{x}|\psi\rangle$$

Per tant $\boxed{e^{-\frac{i}{\hbar}\gamma L_z}|\vec{x}\rangle = |R(\gamma,\hat{k})\vec{x}\rangle} \longrightarrow$ en general: $\boxed{e^{-\frac{i}{\hbar}\gamma\hat{n}\vec{L}}|\vec{x}\rangle = |R(\gamma,\hat{n})\vec{x}\rangle}$

Operador unitari $\boxed{U_R(\gamma,\hat{n}) \equiv U(R(\gamma,\hat{n})) \equiv e^{-\frac{i}{\hbar}\gamma\hat{n}\vec{L}}} \longrightarrow$ representa la llei de grup $U(R(\gamma',\hat{n}'))U(R(\gamma,\hat{n})) = U(R(\gamma',\hat{n}')R(\gamma,\hat{n}))$

Interpretació activa: si $|\psi\rangle$ està localitzat al voltant de $\vec{x}_0$, l'estat transformat $|\psi'\rangle \rightarrow$

$\rightarrow |\psi'\rangle$ està localitzat al voltant de $R(\gamma,\hat{n})\vec{x}_0$

Relació entre les f. ona: $\boxed{\psi'(x) = \langle \vec{x}|\psi'\rangle = \langle \vec{x}|U(R(\gamma,\hat{n}))|\psi\rangle = \langle R^{-1}(\gamma,\hat{n})\vec{x}|\psi\rangle = \psi(R^{-1}(\gamma,\hat{n})\vec{x})}$ (activa.)

- **Boosts*** $e^{\frac{i}{\hbar}\vec{v}(m\vec{X} - t\vec{P})} \rightarrow \boxed{U_B(\vec{v};t) \equiv e^{\frac{i}{\hbar}\vec{v}\cdot\vec{G}(t)}}$ Generador $\boxed{\vec{G}(t) \equiv m\vec{X} - t\vec{P}}$

- Partícules en interacció $\boxed{H = \frac{\vec{P}_1^2}{2m_1} + \frac{\vec{P}_2^2}{2m_2} + V(|\vec{X}_1 - \vec{X}_2|)}$

- Translacions: generador $\vec{P}_1 + \vec{P}_2 = \vec{P}$
- Rotacions: generador $\vec{L} = \vec{L}_1 + \vec{L}_2 \equiv \vec{L}_1 \otimes \mathbb{I}_2 + \mathbb{I}_1 \otimes \vec{L}_2 \longrightarrow U(R(\gamma,\hat{n}))|\psi\rangle_1 \otimes |\phi\rangle_2) = e^{-\frac{i}{\hbar}\gamma\hat{n}\vec{L}_1}|\psi\rangle_1 \otimes e^{-\frac{i}{\hbar}\gamma\hat{n}\vec{L}_2}|\phi\rangle_2 =$

$= U_1(R(\gamma,\hat{n}))|\psi\rangle_1 \otimes U_2(R(\gamma,\hat{n}))|\phi\rangle_2$

no és més que la mateixa rotació efectuada sobre cada partícula.

6. Translacions

• La translació $T(\vec{a})$ transforma $\vec{r}=(r_1,r_2,r_3)$ en $\vec{r}\,'=(r_1+a_1,r_2+a_2,r_3+a_3)$ i formen un grup en $\mathbb{R}^3$, tal que:

$$\begin{cases} T(0)=\mathbb{I} \\ T(\vec{a})T(\vec{b})=T(\vec{a}+\vec{b}) \\ T^{-1}(\vec{a})=T(-\vec{a}) \end{cases}$$

Transf. passiva → translació del sist coordenades $-\vec{a}$. $\quad \underset{\text{sist. coord antic}}{\vec{x}} = \vec{a} + \underset{\text{sist. coord transf}}{\vec{x}\,'}$

Transf. activa → translació del sist. físic $\vec{a}$

• En MQ la translació $T(\vec{a})$ està implementada per l'operador unitari $U_T(\vec{a})$, que aplicat sobre $\vec{X}$ i $\vec{P}$ ens ha de donar:

$$\boxed{\begin{aligned} U_T(\vec{a})\vec{X}U_T^{\dagger}(\vec{a}) &= \vec{X}-\vec{a} \\ U_T(\vec{a})\vec{P}U_T^{\dagger}(\vec{a}) &= \vec{P} \end{aligned}}$$

• Com que tenim tres paràmetres (a_1,a_2,a_3) tindrem també 3 generadors autoadjunts $\vec{G}$ ⇒ $\boxed{U_T(\vec{a})\equiv e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{a}\cdot\vec{G}}}$

• Transformacions infinitesimals: $\vec{X}-\delta\vec{a} = U_T(\delta\vec{a})\vec{X}U_T^{\dagger}(\delta\vec{a}) \approx \left(1-\frac{i}{\hbar}\delta a_i G_i\right)\vec{X}\left(1+\frac{i}{\hbar}\delta a_j G_j\right) \approx \vec{X}+\frac{i}{\hbar}\delta a_j[\vec{X},G_j]$ ⇒ $\boxed{[X_i,G_j]=i\hbar\delta_{ij}}$

$\vec{P} = \vec{P}+\frac{i}{\hbar}\delta a_j[\vec{P},G_j]$ ⇒ $\boxed{[P_i,G_j]=0}$

• Com commuten els generadors? : com que $T(\vec{a})T(\delta\vec{c})T(-\vec{a})=T(\delta\vec{c})$

$U_T(\vec{a})\left(1-\frac{i}{\hbar}\delta c_i G_i\right)U_T(-\vec{a}) = 1-\frac{i}{\hbar}\delta c_i G_i$ ⇒ $U_T(\vec{a})G_iU_T^{\dagger}(\vec{a})=G_i$ ⇒ $[G_i,G_j]=0$

↳ (actua com $\vec{P}$)

$\boxed{P_i=G_i}$

• El generador és el moment lineal ⇒ $\boxed{U_T(\vec{a})=e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{a}\cdot\vec{P}}}$

• Com actua sobre els estats: $\boxed{\phi'(x)=\langle x|U_T(\vec{a})|\phi\rangle} = \langle x|e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{a}\cdot\vec{P}}|\phi\rangle = e^{-\vec{a}\cdot\vec{\nabla}}\langle x|\phi\rangle = \phi(\vec{x})-\vec{a}\cdot\vec{\nabla}\phi(\vec{x})+\frac{1}{2}a_ia_j\partial_i\partial_j\phi(x)+\dots$

$= \boxed{\phi(\vec{x}-\vec{a}) = \langle\vec{x}-\vec{a}|\phi\rangle}$ (activa)

$\langle\vec{x}|U_T(\vec{a}) = \langle\vec{x}-\vec{a}|$ ⇒ $|\vec{x}-\vec{a}\rangle = U_T^{\dagger}(\vec{a})|\vec{x}\rangle = U_T(-\vec{a})|\vec{x}\rangle$ ⇒ $\boxed{|\vec{x}+\vec{a}\rangle = U_T(\vec{a})|\vec{x}\rangle}$

• Si fem una trans activa i una passiva simultàniament:

$$\boxed{\langle\vec{x}|\vec{X}|\vec{x}\rangle = \langle\vec{x}\,'|\vec{X}'|\vec{x}\,'\rangle = \langle\vec{x}+\vec{a}|\vec{X}-\vec{a}|\vec{x}+\vec{a}\rangle}$$

• Suposem H indep. de X ⇒ invariant sota translacions en l'eix x:

$H' = e^{-\frac{i}{\hbar}a_xP_x}\,H\,e^{\frac{i}{\hbar}a_xP_x} = H \quad \forall a_x$ ⇒ $\delta a_x[H,P_x]=0$ ⇒ $\boxed{[H,P_x]=0}$ ⇒ $\langle P_x\rangle$ serà constant del moviment.

7. Rotacions

• Les rotacions formen un grup en $\mathbb{R}^3$ i transf. un punt $\vec{r}=(r_1,r_2,r_3)$ en $\vec{r}\,'=R\vec{r}$ de coord: $r_i'=\sum_{j=1}^{3}R_{ij}r_j$ on R és matriu ortogonal $\left(\sum_j R_{ji}R_{jk}=\delta_{ik}\right)$

• Tota rotació queda especificada amb 3 paràmetres: $\underset{\text{eix rotació}}{\hat{n}}$ i $\underset{\text{angle}}{\varphi}$ ⇒ $R(\varphi,\hat{n})$. En MQ tindrem 3 generadors autoadjunts $\vec{J}$

$$\boxed{U_R(\varphi,\hat{n}) = e^{-\frac{i}{\hbar}\varphi\hat{n}\cdot\vec{J}}}$$

– Realització de les rotacions en MQ.

Vegem quines regles de commutació segueixen amb $R(\theta,\hat{n}')R(\delta\varphi,\hat{n})R^{-1}(\theta,\hat{n}')$ per simplicitat $R\equiv R(\theta,\hat{n}')$

$(R\,R(\delta\varphi\hat{n})\,R^{-1})_{st} = R_{sp}\,R(\delta\varphi,\hat{n})_{pq}\,(R^{-1})_{qt} = R_{sp}(\delta_{pq}+\delta\varphi\,\epsilon_{pkq}n_k)R_{tq} = R_{sp}R_{tp}+\delta\varphi\,\epsilon_{pkq}n_kR_{sp}R_{tq} = \delta_{st}+\delta\varphi\,\epsilon_{sit}R_{ik}n_k$

$\epsilon_{pkq}R_{sp}R_{tq} = \epsilon_{sit}R_{ik}$

Per tant $\quad U(R)\,U(\delta\varphi,\hat{n})\,U^{\dagger}(R) = U(\delta\varphi,R\hat{n})$; $\quad U(R)\left(1-\frac{i}{\hbar}\delta\varphi\,\hat{n}\cdot\vec{J}\right)U^{\dagger}(R) = 1-\frac{i}{\hbar}\delta\varphi(R\hat{n})\cdot\vec{J}$

$U(R)(\hat{n}\cdot\vec{J})U^{\dagger}(R) = (R\hat{n})\cdot\vec{J}$ $\qquad (R\cdot\hat{n})_i = R_{ij}n_j = R_{i1} = R^{-1}_{1i}$

Considerem rotacions al voltant dels eixos cartesians ⇒ $\boxed{U(R)\,\vec{J}\,U^{\dagger}(R) = R^{-1}\,\vec{J}}$ $\quad\forall$ triplet d'operadors $\vec{A}$ que es transformin com aquest direm que és un operador vectorial.

- Per a l'operador vectorial $\vec{A}$, si fem una rotació infinitesimal $\delta\varphi$

$$U_R(\delta\varphi,\hat{n})\,\vec{A}\,U_R^{+}(\delta\varphi,\hat{n}) = R^{-1}(\delta\varphi,\hat{n})\,\vec{A}$$

Rotacions al voltant dels eixos cartesians.

$$\left(1-\frac{i}{\hbar}\delta\varphi\hat{n}\cdot\vec{J}\right)\vec{A}\left(1+\frac{i}{\hbar}\delta\varphi\hat{n}\cdot\vec{J}\right) \simeq \vec{A}-\delta\varphi\,\hat{n}\times\vec{A} \Rightarrow \boxed{\frac{i}{\hbar}[A_i,\hat{n}\cdot\vec{J}] = -\epsilon_{ijk}n_jA_k} \Rightarrow \boxed{[A_i,J_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}A_k}$$

- Com que els generadors $\vec{J}$ són operadors vectorials: $\boxed{[J_i,J_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}J_k}$ Aquest generadors formen una base de l'àlgebra del grup de rotacions

- Són operadors vectorials:
  1) $\vec{L}$ el moment angular orbital, generador de les rotacions en l'espai de $\mathcal{H}$ de ∞-dim que admet $\vec{P}$ i $\vec{X}$ (i podem expressar els estats en representació de posicions o de moments).
  2) $\vec{S}$ el moment angular d'spin $1/2$; $\vec{S}=\frac{\hbar}{2}\vec{\sigma}$, generador de les rotacions en $\mathcal{H}$ de 2-dim, l'espai intern de l'spin $1/2$ o també en espais de $2s+1$-dim (s=spin)

- De vegades caldrà combinar $\vec{L}$ i $\vec{S}$ tal que el moment angular total serà $\boxed{\vec{J}=\vec{L}+\vec{S}}$ que generarà rotacions tant en l'espai ordinari com en l'intern

- Analitzem les constants del moviment:
  hamiltonià: (transf. infinitesimal $\delta\phi$) (al voltant de l'eix z) $\quad H = e^{-\frac{i}{\hbar}\phi J_z}\,H\,e^{\frac{i}{\hbar}\phi J_z}$, $\forall\phi \Rightarrow \delta\phi[H,J_z]=0 \;\forall\delta\phi \Rightarrow \boxed{[H,J_z]=0}$

  J_z és una constant del moviment

- Autovalors i autovectors associats als operadors de moment angular $\equiv$ determinar representacions irreductibles del grup de rotacions.

- Considerem $\vec{A}$ i una direcció arbitrària $\hat{d} = (\sin\theta\cos\phi, \sin\theta\sin\phi, \cos\theta)$
  Una rotació d'angle θ al voltant de $\hat{n} \equiv \frac{\hat{z}\times\hat{d}}{\sin\theta} = (-\sin\phi,\cos\phi,0)$ transforma $\hat{z}$ en $\hat{d}$
  Com es transforma A_z? $\boxed{U_R(\theta,\hat{n})\,A_z\,U_R^{+}(\theta,\hat{n})} = (R^{-1}(\theta,\hat{n})\vec{A})_z = (R(-\theta,\hat{n})\vec{A})_z = \boxed{\vec{d}\cdot\vec{A}}$

  operador associat a la...
  ...Mesura de $\vec{A}$ en dir. $z \to A_z$
  ...mesura de $\vec{A}$ en dir. $\hat{d} \to \vec{d}\cdot\vec{A}$

– Autovalors i autovectors per als operadors moment angular

- Com que els J_i no commuten entre ells no poden tenir autovectors simultanis de les tres components! $[J_i,J_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}J_k$
- Si definim $\vec{J}^2 \equiv J_1^2+J_2^2+J_3^2$ (Operador Casimir) veurem que $\boxed{[\vec{J}^2,J_i]=0}$

$$[\vec{J}^2,J_i] = [J_jJ_j,J_i] = [J_j,J_i]J_j + J_j[J_j,J_i] = i\hbar\epsilon_{jik}J_kJ_j + i\hbar J_j\epsilon_{jik}J_k = i\hbar(\epsilon_{jik}+\epsilon_{kij})J_kJ_j = 0$$

- $\exists$ base de vectors propis comuna per $\vec{J}^2$ i J_z: $\boxed{\begin{array}{l}\vec{J}^2|j,m\rangle = j(j+1)\hbar^2|j,m\rangle \\ J_z|j,m\rangle = m\hbar|j,m\rangle\end{array}}$

  Comentaris: 1) Tria de J_z es conveni
  2) $j(j+1)$ es justifica després
  3) En general $\vec{J}^2$ i J_z no formen un conjunt complet d'observables compatibles.

- Obs: $\langle\vec{J}^2\rangle = \langle J_x^2\rangle + \langle J_y^2\rangle + \langle J_z^2\rangle \geq \langle J_z^2\rangle \geq 0 \Rightarrow j(j+1)\hbar^2 \geq m^2\hbar^2 \geq 0$

- Definim: $\boxed{\begin{array}{l}J_+ = J_x+iJ_y \\ J_- = J_x-iJ_y\end{array}}$ $\xrightarrow{\text{cumpleixen}}$ $J_\pm^+ = J_\mp$, $[\vec{J}^2,J_\pm]=0$, $J_\pm J_\mp = \vec{J}^2-J_z^2\pm\hbar J_z$, $[J_+,J_-] = 2\hbar J_z$, $[J_z,J_\pm] = \pm\hbar J_\pm$

  El vector $J_\pm|jm\rangle$ es propi també de $\vec{J}^2$ i de J_z

$$\vec{J}^2(J_\pm|jm\rangle) = J_\pm\vec{J}^2|jm\rangle = \underbrace{j(j+1)\hbar^2}_{\text{autovalor}}(J_\pm|jm\rangle)$$

$$J_z(J_\pm|jm\rangle) = J_\pm J_z|jm\rangle \pm \hbar J_\pm|jm\rangle = \underbrace{(m\pm1)\hbar}_{\text{auto vector}}(J_\pm|jm\rangle) \xrightarrow{\text{vol dir que}} \begin{cases}\boxed{J_+|jm\rangle = N_{m+}|j,m+1\rangle} & \text{operador que fa pujar l'índex } m+1 \\ \boxed{J_-|jm\rangle = N_{m-}|j,m-1\rangle} & \text{operador que fa baixar l'índex } m-1\end{cases}$$

  Podem deter. $N_{m\pm}$ fent producte escalar dels kets anteriors

$$\boxed{|N_{m\pm}|^2 = \langle j,m|J_\pm^+J_\pm|jm\rangle = \langle jm|J_\mp J_\pm|jm\rangle = (j(j+1)-m(m\pm1))\hbar^2}$$

- Donat que $j(j+1)\geq m^2$, m no pot créixer ni decréixer indefinitament: $J_+|j,m_{max}\rangle=0$; $J_-|j,m_{min}\rangle=0 \Rightarrow$ (pag 97) $\boxed{m_{max}(m_{max}+1) = (m_{min}-1)m_{min}}$ $\boxed{m_{max}=-m_{min}=j}$

  $\Rightarrow m_{max}-m_{min} = 2j \geq 0 \Rightarrow 2j$ ha de ser positiu i sencer: $\boxed{j = 0,\frac{1}{2},1,\frac{3}{2}\ldots}$ $\boxed{m = -j,-j+1,\ldots j}$ amb $2j+1$ valors de m.

  $\Rightarrow 2j+1$ dim del grup de les rotacions

1) El grup de rotacions en espais de Hilbert de dimensió infinita. El moment angular orbital

• Considerem espai $\mathcal{H}$ $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$ (partícula sense spin). $\vec{L}$ generador de les rotacions. Apliquem $U_R(\varphi,\hat{n})$ sobre $\vec{X}$ i $\vec{P}$:

$$\boxed{\begin{aligned} U_R(\varphi,\hat{n})\,\vec{X}\,U_R^\dagger(\varphi,\hat{n}) &= R^{-1}(\varphi,\hat{n})\,\vec{X} \\ U_R(\varphi,\hat{n})\,\vec{P}\,U_R^\dagger(\varphi,\hat{n}) &= R^{-1}(\varphi,\hat{n})\,\vec{P}\end{aligned}}$$

} $\vec{X}$ i $\vec{P}$ són operadors vectorials sota les rotacions $\Rightarrow$ regles de commut. $\boxed{\begin{aligned}[X_i,L_j] &= i\hbar\epsilon_{ijk}X_k \\ [P_i,L_j] &= i\hbar\epsilon_{ijk}P_k\end{aligned}}$ $\Rightarrow$ $\boxed{\vec{L}\equiv\vec{X}\times\vec{P}}$

$\Rightarrow$ Compleixen: $[L_x,L_y]=i\hbar L_z$ $\quad [P_x,L_x]=0$ $\quad$ En general: $[L_i,L_j]=i\hbar\epsilon_{ijk}L_k$

$[x,L_x]=0$ $\quad [P_x,L_y]=i\hbar P_z$ $\quad [x_i,x_j]=i\hbar\epsilon_{ijk}x_k$

$[x,L_y]=i\hbar Z$ $\quad [P_i,P_j]=i\hbar\epsilon_{ijk}P_k$

• Aleshores, $\boxed{U_R(\theta,\hat{n})=e^{-\frac{i}{\hbar}\theta\hat{n}\cdot\vec{L}}}$ $\longrightarrow$ $\langle x|U_R(\theta,\hat{n})|\phi\rangle=\langle x|e^{-\frac{i}{\hbar}\varphi\hat{n}\cdot(\vec{X}\times\vec{P})}|\phi\rangle=e^{-\varphi\hat{n}\cdot(\vec{x}\times\vec{\nabla})}\phi(\vec{x})=\phi(\vec{x})-\varphi\vec{n}\cdot\vec{x}\times\vec{\nabla}\phi(\vec{x})+\dots=$

$$=\phi(\vec{x})-\varphi\epsilon_{ijk}n_i x_j\frac{\partial\phi}{\partial x_k}+\dots=\phi(R(\varphi,\hat{n})^{-1}\vec{x})$$

$\Rightarrow$ $\phi'(\vec{x})=\phi(R^{-1}\vec{x})$ $\Rightarrow$ $\boxed{U_R(\varphi,\hat{n})|\vec{x}\rangle=|R(\varphi,\hat{n})\vec{x}\rangle}$

– $\vec{L}$, $\vec{L}^2$ en la representació de posicions

• En la repres. de posicions $\quad \vec{L}=i\hbar\vec{x}\times\vec{\nabla}$ (en coord. polars)

$$\begin{cases} L_x=-i\hbar(y\partial_z-z\partial_y) = i\hbar(\sin\phi\,\partial_\theta+\cot\theta\cos\phi\,\partial_\phi) \\ L_y=-i\hbar(z\partial_x-x\partial_z) = i\hbar(-\cos\phi\,\partial_\theta+\cot\theta\sin\phi\,\partial_\phi) \\ L_z=-i\hbar(x\partial_y-y\partial_x) = -i\hbar\partial_\phi\end{cases}$$

$$\vec{L}^2\equiv L_x^2+L_y^2+L_z^2=-\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\partial_\theta\left(\sin\theta\,\partial_\theta\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\partial_\phi^2\right]$$

– Autofuncions i autovalors de L_z

• Les autofuncions de L_z han de complir: $\boxed{L_z\Phi_m(\phi)=-i\hbar\frac{\partial\Phi_m}{\partial\phi}=m\hbar\Phi_m}$ $\quad$ normalitzada $\int_0^{2\pi}\Phi^*\Phi\,d\phi=1$

$$\boxed{\Phi_m(\phi)=(2\pi)^{-1/2}e^{im\phi}}$$

• Per tal que Φ_m sigui univalent: $\exp(2\pi im)=1$ $\Rightarrow$ $m=0,\pm1,\pm2,\dots$ $\Rightarrow$ exclou els j semienters

• Φ_m forma una base completa de les funcions definides en el cercle unitat $(0\le\phi\le2\pi)$ $\rightarrow$ $f(\phi)=\sum_{m=-\infty}^{\infty}a_m\Phi_m(\phi)$

i ortonormal $\int_0^{2\pi}\Phi_{m'}^*\Phi_m\,d\phi=\delta_{mm'}$; $a_m=\int_0^{2\pi}\Phi_m^*(\phi)f(\phi)\,d\phi$; relació de tancament $\boxed{\sum_{-\infty}^{\infty}\Phi_m^*(\phi)\Phi_m(\phi')=\delta(\phi-\phi')}$

– Autofuncions i autovalors de $\vec{L}^2$ i L_z: harmònics esfèrics

• Les autofuncions simultànies de $\vec{L}^2$ i L_z s'anom. harmònics esfèrics, i es repres. per $\boxed{Y_{lm}(\theta,\phi)}$, satisfan:

$$\boxed{\begin{aligned}\vec{L}^2Y_{lm}&=l(l+1)\hbar^2Y_{lm}\\ L_zY_{lm}&=m\hbar Y_{lm}\end{aligned}}$$

sabent la sol. per L_z $\Rightarrow$ $\boxed{Y_{lm}(\theta,\phi)=\Theta_{lm}(\theta)\,\Phi_m(\phi)}$

• Com a eq. dif. $\rightarrow$ $\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]Y_{lm}(\theta,\phi)=-l(l+1)Y_{lm}(\theta,\phi)$; (...) (pag 101)

en general:

$$\boxed{\begin{aligned}Y_{lm}(\theta,\phi)&=(-1)^m\left[\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}\right]^{1/2}P_l^m(\cos\theta)\exp(im\theta) && \text{si } m\ge0\\ &=(-1)^m\,Y_{l,-m}^*(\theta,\phi) && \text{si } m<0\end{aligned}}$$

on $l=0,1,2\dots$
$m=-l\dots+l$
P_l^m són polinomis associats de Legendre.

• Les funcions $|Y_{lm}(\theta,\phi)|^2$ són indep de ϕ.

– Els harmònics esfèrics en $\mathcal{L}^2(S^2)$ (h.e)

• Com que h.e només depenen de coord angulars, els podem definir sobre l'esfera S^2, de fet formen una base completa a $\mathcal{L}^2(S^2)$ de les funcions definides sobre l'esfera unitat $(0\le\theta<\pi,\ 0\le\phi<2\pi)$ $\rightarrow$ $\boxed{f(\theta,\phi)=\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l}a_{lm}Y_{lm}(\theta,\phi)}$

són ortonormals: $\int Y_{l'm'}^*Y_{lm}\,d\Omega=\delta_{l'l}\delta_{m'm}$ i $a_{lm}=\int Y_{lm}^*f(\theta,\phi)\,d\Omega$

* Es pot utilitzar L_+ i L_- per construir els h.e $Y_{lm}(\theta,\phi)$.

sota paritat (canvi de $\hat{r}$ per $-\hat{r}$): $Y_{lm}(\theta,\phi)=(-1)^lY_{lm}(\pi-\theta,\pi+\phi)$

– Partícula en un camp central

- hamiltonià : $H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r) = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r - \frac{1}{\hbar^2 r^2}\vec{L}^2\right) + V(r)$

- $\vec{L}^2$ i L_z commuten amb H. Suposem $\{H, \vec{L}^2, L_z\}$ formen un CCOC (certa per osil. harmònic, el pot. Coulomb, etc)

  Per tant podrem trobar una base de vectors propis comuna $|nlm\rangle$ → $H|nlm\rangle = E_{nl}|nlm\rangle$

  $\vec{L}^2|nlm\rangle = (l+1)l\hbar^2|nlm\rangle$

  $L_z|nlm\rangle = m\hbar|nlm\rangle$

$$\boxed{\Psi_{nlm}(\vec{r}) = R_{nl}(r)\,Y_{lm}(\theta,\phi)}$$

- Subs. en l'eq. d'ones de Schrödinger, R_{nl} ha de complir:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r - \frac{l(l+1)}{r^2}\right) + V(r)\right] R_{nl}(r) = E_{nl}R_{nl}(r)$$

2) Representacions matricials del grup de rotacions

- Treballarem en el llenguatge de l'spin s, però també és vàlid pel moment angular orbital (l enter)

- Les representacions seran matrius $(2s+1)\times(2s+1)$

- Recordem que els operadors associats amb la mesura de l'spin en dir. $\hat{d}$ és $\hat{d}\cdot\vec{S}$

$$\boxed{U_R(\varphi,\hat{n}) = e^{-\frac{i}{\hbar}\varphi\hat{n}\cdot\vec{S}}}$$ ⟶ volem buscar els seus elements. Ho farem en la base pròpia comuna de $\vec{S}^2$ i S_z → $|s,m\rangle$

$\langle s'm'|\vec{S}^2|sm\rangle = s(s+1)\hbar^2\,\delta_{ss'}\delta_{mm'}$

$\langle s'm'|S_z|sm\rangle = m\hbar\,\delta_{ss'}\delta_{mm'}$

- Per S_x i S_y, recordem $S_+ = S_x + iS_y$, $S_- = S_x - iS_y$

  $\langle s'm'|S_+|sm\rangle = (s(s+1) - m(m+1))^{1/2}\,\hbar\,\delta_{ss'}\delta_{m+1,m'}$

  $\langle s'm'|S_-|sm\rangle = (s(s+1) - m(m-1))^{1/2}\,\hbar\,\delta_{ss'}\delta_{m-1,m'}$

  i fem $S_x = \frac{1}{2}(S_+ + S_-)$, $S_y = \frac{1}{2i}(S_+ - S_-)$

- Seguirem l'ordre decreixent de m per escriure les matrius:

$$(A)_{s_1} = (\langle sm'|A|sm\rangle) \equiv \langle m'|A|m\rangle = \begin{pmatrix} \langle s|A|s\rangle & \langle s|A|s-1\rangle & \cdots \\ \langle s-1|A|s\rangle & \ddots & \\ \vdots & & \langle -s|A|-s\rangle \end{pmatrix}$$

- Per $s=0 \Rightarrow S_x = S_y = S_z = 0$ No hi ha rotació.

– Spin 1/2 → $s = \frac{1}{2}$

$|S_z,+\rangle = |\frac{1}{2},\frac{1}{2}\rangle$

$|S_z,-\rangle = |\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle$

i es verifica $\left\{\begin{array}{l} \vec{S}^2|\frac{1}{2},\pm\frac{1}{2}\rangle = \frac{3}{4}\hbar^2|\frac{1}{2},\pm\frac{1}{2}\rangle \\ S_z|\frac{1}{2},\pm\frac{1}{2}\rangle = \pm\frac{1}{2}\hbar|\frac{1}{2},\pm\frac{1}{2}\rangle \end{array}\right.$ aplicant $S_\pm$ $\left\{ S_- = \hbar\begin{pmatrix}0&0\\1&0\end{pmatrix} \quad S_+ = \hbar\begin{pmatrix}0&1\\0&0\end{pmatrix}\right\}$

- Obtenim: $S_x = +\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}$ $S_y = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0&-i\\i&0\end{pmatrix}$ $S_z = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}$ $\vec{S}^2 = \frac{3}{4}\hbar\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}$

- Tindrem que $\vec{S} = \frac{\hbar}{2}\vec{\sigma}$ amb $\sigma_1 = \begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}$ $\sigma_2 = \begin{pmatrix}0&-i\\i&0\end{pmatrix}$ $\sigma_3 = \begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}$ ⟶ propietats (pàg 107)

- La rotació: $\boxed{U_R(\varphi,\hat{n}) = e^{-\frac{i}{\hbar}\varphi\hat{n}\cdot\vec{S}} = e^{-\frac{i}{2}\varphi\hat{n}\cdot\vec{\sigma}}}$ $\boxed{e^{\pm iM\theta} = \mathbb{I}\cos(\theta) \pm iM\sin(\theta)}$ $\boxed{\sigma\cdot\hat{n} = \begin{bmatrix} n_z & n_x - in_y \\ n_x + in_y & -n_z \end{bmatrix}}$

- Considerant $\hat{d} = (\sin\theta\cos\phi, \sin\theta\sin\phi, \cos\theta)$; l'eix $\hat{n} \equiv \frac{\hat{z}\times\hat{d}}{\sin\theta} = (-\sin\phi, \cos\phi, 0)$. La rotació d'angle θ que transf. $\hat{z}$ en $\hat{d}$:

$$U_R(\theta,\hat{n}) = \mathbb{I}\cos\frac{\theta}{2} - i(-\sin\phi\,\sigma_1 + \cos\phi\,\sigma_2)\sin\frac{\theta}{2} = \begin{pmatrix}\cos(\theta/2) & -e^{-i\phi}\sin(\theta/2) \\ e^{i\phi}\sin(\theta/2) & \cos(\theta/2)\end{pmatrix}$$

- Aplicat a S_z ens ha de donar $S_{\hat{d}}$. I aplicat als estats $|S_z,\pm\rangle$ ens ha de donar $|S_{\hat{d}},\pm\rangle$, propis de $S_{\hat{d}}$ amb $\lambda = \pm\frac{\hbar}{2}$

$S_z|S_z,\pm\rangle = \pm\frac{\hbar}{2}|S_z,\pm\rangle$

$(U_R(\theta,\hat{n})\,S_z\,U_R^+(\theta,\hat{n}))(U_R(\theta,\hat{n})|S_z,\pm\rangle) = \pm\frac{\hbar}{2}(U_R(\theta,\hat{n})|S_z,\pm\rangle)$

$S_{\hat{d}} \equiv U_R(\theta,\hat{n})\,S_z\,U_R^+(\theta,\hat{n}) = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}\cos\theta & e^{-i\phi}\sin\theta \\ e^{i\phi}\sin\theta & -\cos\theta\end{pmatrix}$

$|S_{\hat{d}},\pm\rangle \equiv U_R(\theta,\hat{n})|S_z,\pm\rangle = \left\{\begin{array}{l} |S_{\hat{d}},+\rangle = \begin{pmatrix}\cos\theta/2 \\ e^{i\phi}\sin\theta/2\end{pmatrix} \\ |S_{\hat{d}},-\rangle = \begin{pmatrix}-e^{-i\phi}\sin\theta/2 \\ \cos\theta/2\end{pmatrix}\end{array}\right.$

- si $\hat{d} = \hat{x} \Rightarrow \theta = \pi/2$ i $\phi = 0$

  si $\hat{d} = \hat{y} \Rightarrow \theta = \pi/2$ i $\phi = \pi/2$

- Spin 1

$$|1,m\rangle \rightarrow \begin{array}{l} \vec{S}^2 |1,m\rangle = 2\hbar^2 |1,m\rangle \\ S_z |1,m\rangle = m\hbar |1,m\rangle \end{array} \longrightarrow S_- = \hbar\sqrt{2}\begin{pmatrix} 0&0&0\\1&0&0\\0&1&0 \end{pmatrix} \quad S_+ = \hbar\sqrt{2}\begin{pmatrix} 0&1&0\\0&0&1\\0&0&0 \end{pmatrix}$$

$|1,m\rangle \equiv |S_z, m\rangle$

$\{|1\,1\rangle, |1\,0\rangle, |1\,-1\rangle\}$ base

$$S_x = \frac{\hbar}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 0&1&0\\1&0&1\\0&1&0 \end{pmatrix} \quad S_y = \frac{\hbar}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 0&-i&0\\i&0&-i\\0&i&0 \end{pmatrix} \quad S_z = \hbar\begin{pmatrix} 1&0&0\\0&0&0\\0&0&-1 \end{pmatrix} \quad \vec{S}^2 = 2\hbar^2\begin{pmatrix} 1&0&0\\0&1&0\\0&0&1 \end{pmatrix}$$

- Rotació: $\boxed{U_R(\varphi,\hat{n}) = e^{-\frac{i}{\hbar}\varphi\hat{n}\cdot\vec{S}}}$ (3×3) infinitesimal $\delta\varphi \rightarrow R(\delta\varphi,\hat{n}) = \mathbb{I} - i\delta\varphi\,\hat{n}\cdot\vec{M}$; $\boxed{R(\varphi,\hat{n}) = e^{-i\varphi\hat{n}\cdot\vec{M}}}$ (Forma finita)

(en l'espai ordinari)

$$R(\varphi,\hat{x}) = \begin{pmatrix} 1&0&0\\0&\cos\varphi&-\sin\varphi\\0&\sin\varphi&\cos\varphi \end{pmatrix} \quad R(\delta\varphi,\hat{x}) = \begin{pmatrix} 1&0&0\\0&1&-\delta\varphi\\0&\delta\varphi&1 \end{pmatrix} = \mathbb{I} - i\delta\varphi M_1 \quad \text{on} \quad M_1 \equiv i\begin{pmatrix} 0&0&0\\0&0&-1\\0&0&0 \end{pmatrix}$$

$$R(\varphi,\hat{y}) = \begin{pmatrix} \cos\varphi&0&\sin\varphi\\0&1&0\\-\sin\varphi&0&\cos\varphi \end{pmatrix} \quad R(\delta\varphi,\hat{y}) = \begin{pmatrix} 1&0&\delta\varphi\\0&1&0\\-\delta\varphi&0&1 \end{pmatrix} = \mathbb{I} - i\delta\varphi M_2 \quad \text{on} \quad M_2 \equiv i\begin{pmatrix} 0&0&1\\0&0&0\\-1&0&0 \end{pmatrix}$$

$$R(\varphi,\hat{z}) = \begin{pmatrix} \cos\varphi&-\sin\varphi&0\\\sin\varphi&\cos\varphi&0\\0&0&1 \end{pmatrix} \quad R(\delta\varphi,\hat{z}) = \begin{pmatrix} 1&-\delta\varphi&0\\\delta\varphi&1&0\\0&0&1 \end{pmatrix} = \mathbb{I} - i\delta\varphi M_3 \quad \text{on} \quad M_3 \equiv i\begin{pmatrix} 0&-1&0\\1&0&0\\0&0&0 \end{pmatrix}$$

De forma compacte $\boxed{(M_k)_{ij} = -i\epsilon_{kij}}$

- Les matrius $\vec{M}$ representen els generadors de les rotacions en l'espai ordinari i en la base:

$|\hat{e}_i\rangle$: $\boxed{\hat{\imath} \equiv |\hat{e}_1\rangle = \begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix} \quad \hat{\jmath} \equiv |\hat{e}_2\rangle = \begin{pmatrix}0\\1\\0\end{pmatrix} \quad \hat{k} \equiv |\hat{e}_3\rangle = \begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix}}$; si diagonalitzem M_3 trobarem autovalors $\boxed{\lambda = -1, 0, +1}$ amb autovectors:

(Base esfèrica) $|\hat{e}_\mu\rangle$

$$\boxed{|\hat{e}_{+1}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}-1\\-i\\0\end{pmatrix} \quad |\hat{e}_0\rangle = \begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix} \quad |\hat{e}_{-1}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\-i\\0\end{pmatrix}}$$

- Matriu de canvi de bases C: $C = \langle\hat{e}_\mu|\hat{e}_i\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} -1&i&0\\0&0&\sqrt{2}\\1&i&0 \end{pmatrix}$ $\quad C^+ = \langle\hat{e}_i|\hat{e}_\mu\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} -1&0&1\\-i&0&i\\0&\sqrt{2}&0 \end{pmatrix}$

Canvi de base vector: $\langle\hat{e}_\mu|v\rangle = \langle\hat{e}_\mu|\hat{e}_i\rangle\langle\hat{e}_i|v\rangle$ Operador: $\langle\hat{e}_\mu|A|\hat{e}_\nu\rangle = \langle\hat{e}_\mu|\hat{e}_i\rangle\langle\hat{e}_i|A|\hat{e}_j\rangle\langle\hat{e}_j|\hat{e}_\nu\rangle$

- Aplicat al $\vec{M}$: $S_3 = CM_3C^+ = \frac{S_z}{\hbar}$ $\quad S_2 = CM_2C^+ = \frac{S_y}{\hbar}$ $\quad S_1 = CM_1C^+ = \frac{S_y}{\hbar}$
- La base esfèrica és la base $\{|1,m\rangle\}$

Matriu de rotació i probabilitats $\lambda = m\hbar$

3) Moment angular general

- Partícula sense spin $\rightarrow \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3) \rightarrow$ estats $\{|\vec{x}\rangle\}$

amb spin, si volem descriure tant l'estat espacial com els graus de llibertat interns de l'spin $\rightarrow \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)\otimes\mathcal{H}_{2s+1}$

$\{|\vec{x}\rangle\otimes|s\,m\rangle \equiv |\vec{x},m\rangle\}$ que satisfà $\langle\vec{x}',m'|\vec{x},m\rangle = \delta(\vec{x}-\vec{x}')\delta_{mm'}$

Estat més general: $|\phi\rangle = \sum_{m=-s}^{s}\int d^3x\,\phi_m(\vec{x})|\vec{x},m\rangle \qquad \phi_m(\vec{x}) \Leftrightarrow \begin{pmatrix}\phi_s(\vec{x})\\\phi_{s-1}(\vec{x})\\\vdots\\\phi_{-s}(\vec{x})\end{pmatrix}$

- Def: $\vec{J} \equiv \underbrace{\vec{L}}_{\text{actua sobre } \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)} + \underbrace{\vec{S}}_{\text{actua sobre } \mathcal{H}_{2s+1}} = \vec{L}\otimes\mathbb{I} + \mathbb{I}\otimes\vec{S}$ com que actuen en espais diferents $[\vec{L},\vec{S}] = 0 \longrightarrow \vec{J}$ també compleix les regles de commutació dels generadors del grup de rotacions.

- Rotació: $R(\varphi,\hat{n}) \longrightarrow \boxed{U_R(\varphi,\hat{n}) = e^{-\frac{i}{\hbar}\varphi\hat{n}\cdot\vec{J}} = e^{-\frac{i}{\hbar}\varphi\hat{n}\cdot\vec{L}} \otimes e^{-\frac{i}{\hbar}\varphi\hat{n}\cdot\vec{S}}}$

- $|\phi'\rangle = |U_R(\varphi,\hat{n})|\phi\rangle \longrightarrow \phi_m(\vec{x}) = \langle\vec{x},m|\phi'\rangle = \langle\vec{x},m|U_R(\varphi,\hat{n})|\phi\rangle = (\cdots) = \sum_{m'}\langle s,m|e^{-\frac{i}{\hbar}\varphi\hat{n}\cdot\vec{S}}|s,m'\rangle\,\phi_{m'}(R^{-1}\vec{x})$

- Def: $D^s_{mm'}(R) \equiv \langle s,m|e^{-\frac{i}{\hbar}\varphi\hat{n}\cdot\vec{S}}|s,m'\rangle$ són l'exponenciació dels generadors matricials $\boxed{\vec{M}_{mm'} = \langle s,m|\vec{S}|s,m'\rangle}$ (rotacions finites)

$\boxed{D^s_{mm'}(R) = \left(e^{-\frac{i}{\hbar}\varphi\hat{n}\cdot\vec{M}}\right)_{mm'}}$ tq $\boxed{\phi'_m(\vec{x}) = D^s_{mm'}(R)\,\phi_{m'}(R^{-1}\vec{x})}$ on $R = R(\varphi,\hat{n})$

- Probabilitat, en l'instant t, de trobar la part. amb $S_z = m\hbar$ en una regió $\vec{x}\in R$ on $R\subset\mathbb{R}^3$

$$\text{Prob} = \|\Pi_i|\phi\rangle\|^2 = \left\|\int_R d^3x\,|\vec{x},m\rangle\langle\vec{x},m|\phi(t)\rangle\right\|^2 = (\cdots) = \boxed{\int_R d^3x\,|\phi_m(\vec{x},t)|^2}$$

en $\forall$ regió

$$\text{Prob} = \int_{-\infty}^{\infty} d^3x\,|\phi_m(\vec{x},t)|^2 \quad (\text{tot } \mathbb{R}^3)$$

- Probabilitat de trobar la part. en una regió $\vec{x}\in R$ en l'instant t

$$\text{Prob} = \left\|\sum_m\int_R d^3x\,|\vec{x},m\rangle\langle\vec{x},m|\phi(t)\rangle\right\|^2 = \boxed{\sum_m\int_R d^3x\,|\phi_m(\vec{x},t)|^2}$$

- En alguns casos només estem interessats en la part de l'spin.

  p.e. e^- dins d'un camp magnètic uniforme: $\boxed{H = \frac{p^2}{2m} + \frac{e\hbar}{2m}\vec{\sigma}\cdot\vec{B}}$ spin 1/2

- Operador d'evolució: $U(t,0) = e^{-\frac{i}{\hbar}Ht} = e^{-\frac{i}{\hbar}\frac{p^2}{2m}t}\, e^{-\frac{i}{\hbar}\frac{e\hbar}{2m}\vec{\sigma}\cdot\vec{B}} \equiv U_p U_\sigma$ $\quad([U_p, U_\sigma] = 0)$ commuten. Estan desacoblades

- La part espacial inicialment desacoblada de la part d'spin: $|\phi(0)\rangle = \int d^3x\, \phi(\vec{x})|\vec{x}\rangle \sum_{m=-s}^{s} \alpha_m |s,m\rangle$

- L'evolució: $|\phi(t)\rangle = U(t,0)|\phi(0)\rangle = U_p\left(\int d^3x\, \phi(\vec{x})|\vec{x}\rangle\right) U_\sigma\left(\sum_{m=-s}^{s}\alpha_m|sm\rangle\right)$ es mantenen desacoblades.

- En Stern-Gerlach, l'energia potencial depen de la posició, hi apareix acoblament! entre moment lineal i spin.

4) Addició de moment angulars

- Suposem $\vec{J}_1$ i $\vec{J}_2$ dos moments angulars que operen en espais diferents $\Rightarrow [\vec{J}_1, \vec{J}_2] = 0$

$\vec{J}_1^2|j_1 m_1\rangle = j_1(j_1+1)\hbar^2|j_1 m_1\rangle \qquad J_{1z}|j_1 m_1\rangle = m_1\hbar|j_1 m_1\rangle$

$\vec{J}_2^2|j_2 m_2\rangle = j_2(j_2+1)\hbar^2|j_2 m_2\rangle \qquad J_{2z}|j_2 m_2\rangle = m_2\hbar|j_2 m_2\rangle$

base no acoblada

$\Rightarrow$ CCOC$=\{\vec{J}_1^2, \vec{J}_2^2, J_{1z}, J_{2z}\}$

$|j_1 j_2 m_1 m_2\rangle = |j_1 m_1\rangle \otimes |j_2 m_2\rangle$

$$\begin{cases} \vec{J}_1^2|j_1j_2m_1m_2\rangle = j_1(j_1+1)\hbar^2|j_1j_2m_1m_2\rangle \\ \vec{J}_2^2|j_1j_2m_1m_2\rangle = j_2(j_2+1)\hbar^2|j_1j_2m_1m_2\rangle \\ J_{1z}|j_1j_2m_1m_2\rangle = m_1\hbar|j_1j_2m_1m_2\rangle \\ J_{2z}|j_1j_2m_1m_2\rangle = m_2\hbar|j_1j_2m_1m_2\rangle \end{cases}$$

- Def: $\vec{J} = \vec{J}_1 + \vec{J}_2$ que compleix: $[J_i, J_j] = [J_{1i}+J_{2i}, J_{1j}+J_{2j}] = [J_{1i}, J_{1j}] + [J_{2i}, J_{2j}] = i\epsilon_{ijk}J_{1k} + i\epsilon_{ijk}J_{2k} = i\epsilon_{ijk}J_k$

  i commuta amb $\vec{J}_1$ i $\vec{J}_2$: $[\vec{J}^2, \vec{J}_1^2] = [\vec{J}_1^2 + \vec{J}_2^2 + 2\vec{J}_1\cdot\vec{J}_2, \vec{J}_1^2] = 0$

  $[\vec{J}^2, \vec{J}_2^2] = [\vec{J}_1^2 + \vec{J}_2^2 + 2\vec{J}_1\cdot\vec{J}_2, \vec{J}_2^2] = 0$

base acoblada

$\Rightarrow$ CCOC$=\{\vec{J}^2, \vec{J}_1^2, \vec{J}_2^2, J_z\}$

$|j_1 j_2, j m\rangle_a$ acoblada

$$\begin{cases} \vec{J}^2|j_1j_2jm\rangle = j(j+1)\hbar^2|j_1j_2jm\rangle_a \\ \vec{J}_1^2|j_1j_2jm\rangle = j_1(j_1+1)|j_1j_2jm\rangle_a \\ \vec{J}_2^2|j_1j_2jm\rangle = j_2(j_2+1)|j_1j_2jm\rangle_a \\ J_z|j_1j_2jm\rangle = m\hbar|j_1j_2jm\rangle_a \end{cases}$$

Tenim dos bases naturals $|j_1j_2m_1m_2\rangle$ i $|j_1j_2jm\rangle_a$ base acoblada

- Podem canviar de base amb una transformació unitària

$$\boxed{|j_1j_2jm\rangle_a = \left\{\sum_{m_1m_2}|j_1j_2m_1m_2\rangle\langle j_1j_2m_1m_2|\right\}|j_1j_2jm\rangle_a = \sum_{m_1m_2}\underbrace{\langle j_1j_2m_1m_2|j_1j_2jm\rangle_a}_{\text{Coeficients de Clebsch-Gordan (CG)}}|j_1j_2m_1m_2\rangle}$$

- Els coeficients on $m_1+m_2 \neq m$ de CG són nuls $\Rightarrow \boxed{m_2 = m - m_1}$

  Canvi base: $\boxed{|j_1j_2jm\rangle_a = \sum_{m_1}\langle j_1j_2m_1\, m-m_1|j_1j_2jm\rangle_a|j_1j_2m_1\, m-m_1\rangle}$ amb $-j_1 \leq m_1 \leq j_1 \quad -j_2 \leq m-m_1 \leq j_2$

  $|j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2$

- Trobem: $\underline{j_1} \otimes \underline{j_2} \longrightarrow \sum_{j=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2}\underline{j} \Rightarrow (2j_1+1)(2j_2+1) = \sum_{j=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2}(2j+1) \Rightarrow$

$0 \otimes 0 = 0$

$0 \otimes 1 = 1$

$\frac{1}{2} \otimes \frac{1}{2} = 0 + 1$

$1 \otimes 1 = 0 + 1 + 2$

– Coeficients de Clebsch-Gordan $\langle j_1j_2m_1m_2|j_1j_2jm\rangle$

- Per $m = j = j_1 + j_2$ només hi ha un coef. CG (fixant una fase arbitrària) es pot prendre 1.
- Utilitzem $J_- = J_{1-} + J_{2-}$ tal que $J_-|j_1j_2jm\rangle_a = (j(j+1) - m(m-1))^{1/2}|j_1j_2j\, m-1\rangle_a$ per trobar els coef. CG.
- Començant per $j = j_1 + j_2$ amb $m = j, j-1, \dots -j$ el darrer coef. $\langle j_1j_2j_1j_2|j_1j_2j\, m=-j_1-j_2\rangle_a = 1$.
- Considerem ara $j = j_1 + j_2 - 1$: $|j_1j_2, j=j_1+j_2-1, m=j_1+j_2-1\rangle_a = A|j_1j_2, m_1=j_1-1, m_2=j_2\rangle + B|j_1j_2, m_1=j_1, m_2=j_2-1\rangle$

  Per trobar A i B apliquem <u>ortonormalitat</u>.

3. Mètodes Aproximats

3.1. Pertorbacions independent del temps

- Suposem hamiltonià $H = H_0 + \lambda H'$ on $\lambda H'$ és una petita pertorbació. Volem trobar els autovalors i autovectors $\boxed{(H_0+\lambda H')|\phi_n\rangle = E_n|\phi_n\rangle}$
  ↳ paràmetre real típicament ($\lambda \ll 1$).

3.1.1. El cas no degenerat

- Sup. H_0 hamiltonià d'espectre no degenerat $= \begin{pmatrix} \varepsilon_0 & & \\ & \varepsilon_1 & \\ & & \varepsilon_2 \end{pmatrix}$ $\quad H_0|\phi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|\phi_n^{(0)}\rangle$
- Com que $|\phi_m^{(0)}\rangle$ és base de l'espai $\mathcal{H}$, podem escriure $|\phi_n\rangle = \sum_m a_{nm}|\phi_m^{(0)}\rangle$ on a_{nm} depèn de λ
- El mètode pertorbatiu consisteix a expresar els estats i les energies com a desenv. de Taylor en potències de λ. Se satisfà: $\begin{cases} \lim_{\lambda\to 0} E_n(\lambda) = E_n^{(0)} \\ \lim_{\lambda\to 0} |\phi_n(\lambda)\rangle = |\phi_n^{(0)}\rangle \end{cases}$ pt. de λ
- Podem escriure: $E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} \cdots$
  $|\phi_n(\lambda)\rangle \equiv |\phi_n\rangle = |\phi_n^{(0)}\rangle + \lambda|\phi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2|\phi_n^{(2)}\rangle \cdots$
- Per a la cond de normalització: apliquem $\langle\phi_n^{(0)}|\phi_n(\lambda)\rangle = 1$ i per normalitzar $|\phi_n(\lambda)\rangle$ dividirem per la norma.
- $(H_0+\lambda H')(|\phi_n^{(0)}\rangle + \lambda|\phi_n^{(1)}\rangle + \cdots) = (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \cdots)(|\phi_n^{(0)}\rangle + \lambda|\phi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2|\phi_n^{(2)}\rangle + \cdots)$
- Igualem per potències de λ:
  $\lambda^0 \to H_0|\phi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|\phi_n^{(0)}\rangle$
  $\lambda^1 \to H_0|\phi_n^{(1)}\rangle + H'|\phi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|\phi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)}|\phi_n^{(0)}\rangle$
  $\lambda^2 \to H_0|\phi_n^{(2)}\rangle + H'|\phi_n^{(1)}\rangle = E_n^{(0)}|\phi_n^{(2)}\rangle + E_n^{(1)}|\phi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)}|\phi_n^{(0)}\rangle$
  $\vdots$
- Per l'ordre $\lambda^1 \to$ multipliquem per $\langle\phi_n^{(0)}|$: $0 = \langle\phi_n^{(0)}|\cancel{H_0 - E_n^{(0)}}|\phi_n^{(1)}\rangle + \langle\phi_n^{(0)}|H' - E_n^{(1)}|\phi_n^{(0)}\rangle \Rightarrow E_n^{(1)} = \langle\phi_n^{(0)}|H'|\phi_n^{(0)}\rangle \equiv H'_{nn}$
  ordre $\lambda^2 \to$ $E_n^{(2)} = \langle\phi_n^{(0)}|H' - E_n^{(1)}|\phi_n^{(1)}\rangle$
  etc.

- Coneixent $|\phi_n^{(0)}\rangle \cdots |\phi_n^{(s)}\rangle$ podem arribar a deduir $E_n^{(2s+1)}$
- Per calcular $|\phi_n^{(1)}\rangle \to |\phi_n^{(1)}\rangle = \sum_K |\phi_K^{(0)}\rangle\langle\phi_K^{(0)}|\phi_n^{(1)}\rangle \xrightarrow{(\cdots)} \boxed{|\phi_n^{(1)}\rangle = \sum_{K\neq n} \frac{H'_{Kn}}{E_n^{(0)} - E_K^{(0)}}|\phi_K^{(0)}\rangle}$
- Per tant $\boxed{E_n^{(2)} = \sum_{K\neq n} \frac{|H'_{Kn}|^2}{E_n^{(0)} - E_K^{(0)}}}$; els valors d'energia fins a ordre λ^2: $\boxed{E_n = E_n^{(0)} + \lambda H'_{nn} + \lambda^2 \sum_{K\neq n} \frac{|H'_{Kn}|^2}{E_n^{(0)} - E_K^{(0)}}}$

$$\begin{pmatrix} \langle +|H'|+\rangle & \langle +|H'|0\rangle & \\ & \langle 0|H'|0\rangle & \\ & & \langle -|H'|-\rangle \end{pmatrix}$$

i l'estat fins λ^2: $\boxed{|\phi_n\rangle = |\phi_n^{(0)}\rangle + \lambda \sum_{K\neq n} \frac{H'_{Kn}}{E_n^{(0)} - E_K^{(0)}}|\phi_K^{(0)}\rangle}$

3.1.2. El cas degenerat

- Sup. H_0 d'espectre degenerat $= \begin{pmatrix} \varepsilon_0 & & \\ & \varepsilon_1 & \\ & & \varepsilon_1 \end{pmatrix} \longrightarrow$ b.o $|\phi_{n,r}^{(0)}\rangle$, $r = 1, \dots, N$ nombre d'estats amb la mateixa energia $E_n^{(0)}$
- Només podrem assegurar que $\lim_{\lambda\to 0}|\phi_n(\lambda)\rangle = \sum_r |\phi_{n,r}^{(0)}\rangle$
- Per tant: $|\phi_n(\lambda)\rangle \equiv |\phi_n\rangle = \alpha_r|\phi_{n,r}^{(0)}\rangle + \lambda|\phi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2|\phi_n^{(2)}\rangle + \cdots$
  $E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \cdots$
- A l'ordre λ trobem: $\alpha_r H'|\phi_{n,r}^{(0)}\rangle + H_0|\phi_n^{(1)}\rangle = E_n^{(1)}\alpha_r|\phi_{n,r}^{(0)}\rangle + E_n^{(0)}|\phi_n^{(1)}\rangle$
  Aplicant $\langle\phi_{n,s}^{(0)}| \longrightarrow (H'_{s,r} - \delta_{sr}E_n^{(1)})\alpha_r = 0$ on $H'_{s,r} \equiv \langle\phi_{n,s}^{(0)}|H'|\phi_{n,r}^{(0)}\rangle$
- Hem de diagonalitzar H'_{sr} t.q la nova b.o $\to |\check{\phi}_{n,r}^{(0)}\rangle \Rightarrow |\phi_{n,r}(\lambda)\rangle \equiv |\phi_{n,r}\rangle = |\check{\phi}_{n,r}^{(0)}\rangle + \lambda|\check{\phi}_{n,r}^{(1)}\rangle + \lambda^2|\phi_{n,r}^{(2)}\rangle + \cdots$
  i $E_{n,r} \Rightarrow E_{n,r} = E_n^{(0)} + \lambda E_{n,r}^{(1)} + \lambda^2 E_{n,r}^{(2)} + \cdots$
- Amb la mateixa regla de normalització $\langle\phi_{n,r}^{(0)}|\phi_{n,r}(\lambda)\rangle = 1$ però $|\phi_{n,r}^{(1)}\rangle$ no necessàriament ortogonal a $|\check{\phi}_{n,s}^{(0)}\rangle$ per $r \neq s$
- Obtenim: $\boxed{E_{n,r} = E_n^{(0)} + \lambda\langle\check{\phi}_{n,r}^{(0)}|H'|\check{\phi}_{n,r}^{(0)}\rangle + \lambda^2 \sum_{K\neq 0} \frac{|\langle\phi_{K,\alpha}^{(0)}|H'|\check{\phi}_{n,r}^{(0)}\rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_K^{(0)}}}$

$$\boxed{|\phi_{n,r}\rangle = |\check{\phi}_{n,r}^{(0)}\rangle + \lambda\left(\sum_{K\neq n}\sum_\alpha \frac{\langle\phi_{K,\alpha}^{(0)}|H'|\check{\phi}_{n,r}^{(0)}\rangle}{E_n^{(0)} - E_K^{(0)}}|\phi_{K,\alpha}^{(0)}\rangle + \cdots\right)}$$

3.1.4. Exemples

1) Oscil·lador harmònic

$$H^{(0)} = \frac{P^2}{2m} + \frac{1}{2}kX^2 \longrightarrow \boxed{H = \frac{P^2}{2m} + \frac{1}{2}(1+\lambda)kX^2} = H_0 + \frac{1}{2}\lambda k X^2 = H_0 + \lambda H' \qquad \boxed{H' \equiv \frac{k}{2}X^2}$$

- Els nous nivells d'energia: $E_n = \left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\sqrt{\frac{k(1+\lambda)}{m}} \simeq E^{(0)}\left(1+\frac{\lambda}{2}-\frac{\lambda^2}{8}+\frac{\lambda^3}{16}-\dots\right) = \left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\sqrt{\frac{k}{m}} + \lambda H'_{nn} + \lambda^2 \sum_{l\neq n} \frac{|H'_{ln}|^2}{(n-l)\hbar\sqrt{k/m}}$
- Calculem els termes $H'_{kn} = \langle \phi_k^{(0)} | \frac{k}{2}X^2 | \phi_n^{(0)} \rangle$

  a partir dels operadors a $a^+ \longrightarrow$ $X = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(a^+ + a)$ $\qquad \omega \equiv \sqrt{\frac{k}{m}}$

$$X^2 = \frac{\hbar}{2m\omega}\left(a^+a^+ + aa + a^+a + aa^+\right) = \frac{\hbar}{2m\omega}\left(a^+a^+ + aa + \frac{2}{\hbar\omega}H^{(0)}\right)$$

- Recordem: $a^+|\phi_n^{(0)}\rangle = \sqrt{n+1}\,|\phi_{n+1}^{(0)}\rangle$; $a|\phi_n^{(0)}\rangle = \sqrt{n}\,|\phi_{n-1}^{(0)}\rangle$, obtenim:

$$\langle \phi_l^{(0)} | X^2 | \phi_n^{(0)} \rangle = \frac{\hbar}{2m\omega}\begin{cases} \sqrt{(n+1)(n+2)} & \text{si } l = n+2 \\ 2n+1 & \text{si } l = n \\ \sqrt{n(n+1)} & \text{si } l = n-2 \\ 0 & \text{altres} \end{cases}$$

- Aleshores:

$$\left.\begin{aligned} E_n^{(1)} &= H'_{nn} = \langle \phi_n^{(0)} | \tfrac{k}{2}X^2 | \phi_n^{(0)} \rangle = \frac{\hbar}{2m\omega}(2n+1)\frac{k}{2} = \hbar\omega\left(n+\tfrac{1}{2}\right)\frac{1}{2} \\ E_n^{(2)} &= \sum_{l\neq n}\frac{|H'_{ln}|^2}{(n-l)\hbar\omega} = \frac{|H'_{n-2,n}|^2}{2\hbar\omega} + \frac{|H'_{n+2,n}|^2}{-2\hbar\omega} = \hbar\omega\left(n+\tfrac{1}{2}\right)\left(-\tfrac{1}{8}\right) \end{aligned}\right\} E_n \simeq E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} = \left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega\left(1+\frac{\lambda}{2}-\frac{\lambda^2}{8}\right)$$

2) L'estructura fina de l'àtom d'hidrogen

3.2. Mètode variacional

3.2.1. El mètode de Rayleigh-Ritz

- Considerem Hamiltonià independent del temps amb estats propis lligats → autovalors discrets. Aleshores el valor esperat de H per a $\forall|\varphi\rangle$ serà sempre superior a E_0 energia de l'estat fonamental.

$$E_0 \leq \frac{\langle\varphi|H|\varphi\rangle}{\langle\varphi|\varphi\rangle} \quad \forall|\varphi\rangle \quad \text{(no normalitzat)}$$

- Considerem base ortonormal d'estat propis de H: $\quad H|\phi_n\rangle = E_n|\phi_n\rangle, \quad \langle\phi_m|\phi_n\rangle = \delta_{mn}$

  i una família d'estats $|\varphi\rangle$ dependents de certs paràmetres $(a_1, \dots a_N)$ t.q

$$E(a_1 \dots a_N) = \frac{\langle\varphi|H|\varphi\rangle}{\langle\varphi|\varphi\rangle} = \frac{(\Sigma_n \langle\varphi|\phi_n\rangle\langle\phi_n|)\, H\, (\Sigma_m |\phi_m\rangle\langle\phi_m|\varphi\rangle)}{(\Sigma_n \langle\varphi|\phi_n\rangle\langle\phi_n|)\,(\Sigma_m |\phi_m\rangle\langle\phi_m|\varphi\rangle)} \overset{(\dots)}{=} \frac{\Sigma_n |\langle\phi_n|\varphi\rangle|^2 E_n}{\Sigma_n |\langle\phi_n|\varphi\rangle|^2} \geq \frac{\Sigma_n |\langle\phi_n|\varphi\rangle|^2 E_0}{\Sigma_n |\langle\phi_n|\varphi\rangle|^2} = E_0$$

és a dir $\quad E(a_1 \dots a_N) \geq E_0$

- El mètode Rayleigh-Ritz consisteix a minimitzar $E(a_1 \dots a_N)$ per trobar la millor fita d'E_0. La fita dependrà de la família d'estats considerada i serà millor com més semblança tingui amb l'estat fonamental $|\phi_0\rangle$.

- El mateix mètode es pot utilitzar per obtenir fites superiors per a les energies de nivells excitats, considerant famílies de funcions ortogonals als estats propis d'H amb energia inferior a la del nivell considerat.

- P.e., per obtenir la fita al primer nivell excitat E_1 considerem la família $|\varphi_1\rangle(a_1, \dots a_N)$ i ortonormal a $|\phi_0\rangle \Rightarrow \boxed{|\varphi_1\rangle = \sum_{n>0} \langle\phi_n|\varphi_1\rangle|\phi_n\rangle}$

  El valor mínim de la funció $E_1(a_1, \dots a_N) = \dfrac{\langle\varphi_1|H|\varphi_1\rangle}{\langle\varphi_1|\varphi_1\rangle}$ és una cota superior per a E_1.

$$E_1(a_1 \dots a_N) = \frac{\Sigma_{n,m>0} \langle\varphi_1|\phi_m\rangle\langle\phi_m|\varphi_1\rangle\langle\phi_n|H|\phi_m\rangle}{\Sigma_{n>0}|\langle\phi_n|\varphi_1\rangle|^2} = \frac{\Sigma_{n>0}|\langle\phi_n|\varphi_1\rangle|^2 E_n}{\Sigma_{n>0}|\langle\phi_n|\varphi_1\rangle|^2} \geq \frac{\Sigma_{n>0}|\langle\phi_n|\varphi_1\rangle|^2 E_1}{\Sigma_{n>0}|\langle\phi_n|\varphi_1\rangle|^2} = E_1$$

— El teorema de Ritz

- Preludi matemàtic: una funció $f(x)$, derivable, presenta un punt estacionari en x_0 si $f'(x_0)=0$

  si δx representa una variació infinitesimal de x, → $\delta(f)_x = f(x+\delta x) - f(x) = f'(x)\,\delta x$. De manera que el punt estacionari es caracteritza també per $(\delta f)_{x_0} = 0, \quad \forall \delta x$.

- En el mètode variacional $\quad x \xrightarrow{\text{(correspon)}} |\psi\rangle$

  $f \longrightarrow H$

- Teorema de Ritz: El valor esperat $\langle H\rangle \equiv \langle\psi|H|\psi\rangle$ és estacionari per als estats $|\psi\rangle$ que són autovectors d'H corresponents a un autovalor discret.

- Dem: aplique la variació $|\psi\rangle \longrightarrow |\psi\rangle + |\delta\psi\rangle$ a la igualtat $\langle H\rangle\langle\psi|\psi\rangle = \langle\psi|H|\psi\rangle$

$$(\delta\langle H\rangle)\underbrace{\langle\psi|\psi\rangle}_{1} + \langle H\rangle(\langle\delta\psi|\psi\rangle + \langle\psi|\delta\psi\rangle) = \langle\delta\psi|H|\psi\rangle + \langle\psi|H|\delta\psi\rangle$$

$$\delta\langle H\rangle = \langle\delta\psi|(H-\langle H\rangle)|\psi\rangle + \langle\psi|(H-\langle H\rangle)|\delta\psi\rangle \qquad \text{definim } |\varphi\rangle \equiv (H-\langle H\rangle)|\psi\rangle$$

$$\delta\langle H\rangle = \langle\delta\psi|\varphi\rangle + \langle\varphi|\delta\psi\rangle$$

- Així $\quad \delta\langle H\rangle = 0 \iff \langle\delta\psi|\varphi\rangle + \langle\varphi|\delta\psi\rangle = 0 \quad \rightarrow \langle H\rangle$ estacionari per a variacions $|\delta\psi\rangle$

- Cas particular: $|\delta\psi\rangle = \lambda|\varphi\rangle$ amb $\lambda \in \mathbb{R}$ i $\lambda \ll 1$

$$2\lambda\langle\varphi|\varphi\rangle = 0 \Rightarrow |\varphi\rangle = 0 \Rightarrow \boxed{H|\psi\rangle = \langle H\rangle|\psi\rangle}$$

- Hem demostrat: $\boxed{\delta\langle H\rangle = 0 \text{ per un estat } |\psi\rangle \Rightarrow |\psi\rangle \text{ és autovector de } H}$

- Aquest punt és un mínim absolut quan $|\psi\rangle$ és l'estat fonamental. (sempre no degenerat)

  En canvi per als estats propis d'H per sobre del fonamental, el punt estacionari és del tipus punt de sella.