Evolución del valor medio de un observable. Teorema de Ehrenfest. Constantes del movimiento.

Además de los observables $\hat{\mathbf{r}}$, $\hat{\mathbf{p}}$ y $\hat{H}$ existen muchos otros (recordamos que un observable es un operador hermítico, de modo que se puede construir una base del espacio de estados con vectores propios del operador).

Si una partícula se encuentra en el instante t en un estado descrito mediante un ket $|\psi(t)\rangle$ del espacio de estados, el valor medio de un observable A en dicho estado viene dado por la siguiente expresión:

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

Es decir, que el valor medio es el elemento de matriz del observable entre el bra y el ket conrrespondientes al estado de la partícula. Podemos ver que esto es correcto para el caso de los observables $\hat{\mathbf{r}}$ y $\hat{\mathbf{p}}$:

$$\langle\hat{\mathbf{r}}\rangle = \langle\psi(t)\,|\hat{\mathbf{r}}|\,\psi(t)\rangle = \int d^3\mathbf{r}\ \langle\psi(t)|\mathbf{r}\rangle\,\langle\mathbf{r}\,|\hat{\mathbf{r}}|\,\psi(t)\rangle = \int d^3r\ \psi^*(\mathbf{r},t)\ \mathbf{r}\ \psi(\mathbf{r},t)$$

$$\langle\hat{\mathbf{p}}\rangle = \langle\psi(t)\,|\hat{\mathbf{p}}|\,\psi(t)\rangle = \int d^3\mathbf{r}\ \langle\psi(t)|\mathbf{r}\rangle\,\langle\mathbf{r}\,|\hat{\mathbf{p}}|\,\psi(t)\rangle = \int d^3\mathbf{r}\ \psi^*(\mathbf{r},t)\ \left(-i\hbar\vec{\nabla}\right)\ \psi(\mathbf{r},t)$$

Podíamos haber hecho este último cálculo en la representación de momentos:

$$\langle\hat{\mathbf{p}}\rangle = \langle\psi(t)\,|\hat{\mathbf{p}}|\,\psi(t)\rangle = \int d^3\mathbf{p}\ \langle\psi(t)|\mathbf{p}\rangle\,\langle\mathbf{p}\,|\hat{\mathbf{p}}|\,\psi(t)\rangle = \int d^3\mathbf{p}\ \bar{\psi}^*(\mathbf{p},t)\ \hat{\mathbf{p}}\ \bar{\psi}(\mathbf{p},t)$$

Como el estado de la partícula varía con el tiempo, el valor medio de un observable A también varía con el tiempo. Vamos a considerar el caso general en el que el observable A también pueda ser una función del tiempo. Lo que vamos a hacer es calcular cómo varía el valor medio del observable $A(t)$ con el tiempo, es decir, que queremos calcular la siguiente derivada temporal:

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

Teniendo en cuenta la expresión para el valor medio de A:

$$\frac{d}{dt}\langle A\rangle = \frac{d}{dt}\langle\psi(t)\,|A|\,\psi(t)\rangle = \frac{d\,\langle\psi(t)|}{dt}A\,|\psi(t)\rangle + \langle\psi(t)|\,\frac{dA}{dt}\,|\psi(t)\rangle + \langle\psi(t)|\,A\frac{d\,|\psi(t)\rangle}{dt}$$

Si tenemos ahora en cuenta la ecuación de Schrödinger en notación de Dirac y su hermítica conjugada, podemos escribir la expresión anterior como sigue:

$$\frac{d}{dt}\langle A\rangle = \frac{i}{\hbar}\left\langle\psi(t)\left|\hat{H}A\right|\psi(t)\right\rangle + \langle\psi(t)|\,\frac{dA}{dt}\,|\psi(t)\rangle - \frac{i}{\hbar}\left\langle\psi(t)\left|A\hat{H}\right|\psi(t)\right\rangle$$

o bien:

$$\frac{d}{dt}\langle A\rangle = \frac{1}{i\hbar}\left\langle\psi(t)\left|\left[A,\hat{H}\right]\right|\psi(t)\right\rangle + \langle\psi(t)|\,\frac{dA}{dt}\,|\psi(t)\rangle$$

Por último, los dos términos de la derecha son valores medios de operadores, de modo que:

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

Esta expresión, por su sencillez, es de gran utilidad a la hora de encontrar cómo varía con el tiempo el valor medio de una magnitud física. El primer término de la ecuación anterior expresa la variación del valor medio de A debida a que el estado del sistema varía con el tiempo, mientras que el segundo término expresa la variación del valor medio de A debida a que el observable A depende del tiempo.

Vamos a considerar un caso particular para ver el resultado que se obtiene con la expresión anterior. Supongamos el movimiento de una partícula en una sola dimensión x, de modo que el operador hamiltoniano sea de la forma:

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

Vamos a calcular cómo varían el valor medio de la posición y del momento de la partícula:

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

donde se ha tenido en cuenta que el operador $\hat{x}$ no depende explícitamente del tiempo.

Podemos calcular el conmutador como sigue:

$$\left[\hat{x}, \hat{H}\right] = \left[\hat{x}, \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x})\right] = \left[\hat{x}, \frac{\hat{p}^2}{2m}\right] = i\hbar\frac{\hat{p}}{m}$$

Por tanto, obtenemos que:

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

Por otro lado, la variación del momento será:

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

donde se ha tenido en cuenta que el operador $\hat{p}$ no depende explícitamente del tiempo.

Vamos a calcular el conmutador:

$$\left[\hat{p}, \hat{H}\right] = \left[\hat{p}, \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x})\right] = [\hat{p}, V(\hat{x})] = -i\hbar V'(\hat{x}) = -i\hbar\frac{dV(\hat{x})}{d\hat{x}}$$

Por tanto:

$$\frac{d}{dt}\langle \hat{p} \rangle = -\left\langle \frac{dV(\hat{x})}{d\hat{x}} \right\rangle$$

Vamos a escribir estas dos ecuaciones juntas, es decir:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\langle \hat{x} \rangle &= \frac{\langle \hat{p} \rangle}{m} \\ \frac{d}{dt}\langle \hat{p} \rangle &= -\left\langle \frac{dV(\hat{x})}{d\hat{x}} \right\rangle \end{aligned}$$

Estas dos ecuaciones recuerdan mucho a las ecuaciones de Hamilton de la mecánica clásica y constituyen el teorema de Ehrenfest. Podríamos pensar que los valores medios de la posición y del momento de una partícula describen la trayectoria clásica, ya que las ecuaciones anteriores son prácticamente las ecuaciones de Hamilton, sin embargo esto no es así. La trayectoria descrita por los valores medios de la posición y del momento sería idéntica a la trayectoria clásica si los valores medios de estas magnitudes variaran con el tiempo de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\langle\hat{x}\rangle &= \frac{\langle\hat{p}\rangle}{m} \\ \frac{d}{dt}\langle\hat{p}\rangle &= -\left(\frac{dV(x)}{dx}\right)_{x=\langle x\rangle} = -\frac{dV(\langle x\rangle)}{d\langle x\rangle} \end{aligned}$$

Por tanto, se tendría que cumplir la siguiente condición:

$$\left\langle\frac{dV(\hat{x})}{d\hat{x}}\right\rangle = \left(\frac{dV(x)}{dx}\right)_{x=\langle x\rangle} = \frac{dV(\langle x\rangle)}{d\langle x\rangle}$$

es decir, que el valor medio de la derivada de la función potencial fuera igual a la derivada del potencial en el valor medio de la posición. Sin embargo la igualdad anterior no es cierta. Es distinto calcular el valor medio de una función que calcular la función en el valor medio. Si el paquete de ondas que describe a la partícula es muy estrecho en comparación con la variación del potencial, si que se verifica que

$$\left\langle\frac{dV(\hat{x})}{d\hat{x}}\right\rangle \simeq \left(\frac{dV(x)}{dx}\right)_{x=\langle x\rangle}$$

y los valores medios de la posición y del momento describirán la trayectoria clásica. En caso contrario no describirán la trayectoria clásica. Para una partícula macroscópica la longitud de onda de de Broglie es muy pequeña. En este caso el paquete de ondas estará muy localizado en comparación con las variaciones del potencial y por tanto serán válidas las ecuaciones de Hamilton. Podemos ver por tanto, que las ecuaciones de Hamilton son un caso particular de la ecuación de Schrödinger.

Constantes del movimiento.

Hemos visto que para cualquier obsservable se verifica la siguiente ecuación:

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

Vamos a analizar una consecuencia importante de esta ecuación. Supongamos que un observable A no depende del tiempo y que además conmuta con el hamiltoniano, entonces su valor medio no varía con el tiempo. Se dice que dicho observable es una constante del movimiento. Es decir, que A será una constante del movimiento si

$$\left[A,\hat{H}\right] = 0 \quad \text{y} \quad \frac{dA}{dt} = 0$$

Como ejemplo, para el caso de una partícula libre el hamiltoniano es:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m}$$

de modo que como $\hat{p}$ conmuta con el hamiltoniano y no depende del tiempo, será una constante del movimiento y su valor medio permanece constante: $\langle \hat{p} \rangle (t) = \langle \hat{p} \rangle (0)$. Podemos calcular el valor medio de la posición, en este caso, de la siguiente forma:

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{x} \rangle = \frac{\langle \hat{p} \rangle}{m} = \frac{\langle \hat{p} \rangle (0)}{m}$$

Por tanto:

$$\langle \hat{x} \rangle (t) = \langle \hat{x} \rangle (0) + \frac{\langle \hat{p} \rangle (0)}{m} t$$

Es decir, que la trayectoria que describe el valor medio de la posición coincide con la trayectoria clásica.

Podemos ver que existe una gran similitud entre la formulación de la mecánica cuántica y la mecánica analítica. Supongamos que en mecánica clásica queremos obtener la variación con el tiempo de una función dinámica $a(x, p, t)$:

$$\frac{da}{dt} = \frac{\partial a}{\partial x}\frac{dx}{dt} + \frac{\partial a}{\partial p}\frac{dp}{dt} + \frac{\partial a}{\partial t}$$

Esta ecuación se puede escribir de otra forma si utilizamos las ecuaciones de Hamilton, que son:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p} \\ \frac{dp}{dt} &= -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x} \end{aligned}$$

Por tanto, la variación de a con el tiempo se puede escribir como:

$$\frac{da}{dt} = \frac{\partial a}{\partial x}\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p} - \frac{\partial a}{\partial p}\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x} + \frac{\partial a}{\partial t}$$

En mecánica clásica se define una operación entre dos funciones dinámicas, denominada el corchete de Poisson y que permite escribir la ecuación anterior de una forma más sencilla. Supongamos dos funciones dinámicas $f(x, p, t)$ y $g(x, p, t)$. Se define el corchete de Poisson entre las funciones f y g como la siguiente operación:

$$[f, g]_P = \frac{\partial f}{\partial x}\frac{\partial g}{\partial p} - \frac{\partial f}{\partial p}\frac{\partial g}{\partial x}$$

El corchete de Poisson nos permite escribir la variación de a con el tiempo de la siguiente forma:

$$\frac{da}{dt} = [a, \mathcal{H}]_P + \frac{\partial a}{\partial t}$$

Podemos escribir la variación con el tiempo del valor medio de un operador A para ver la similitid que existe:

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

Podemos ver que existe una similitud entre el corchete de Poisson de dos funciones en mecánica clásica y el conmutador de dos operadores en mecánica cuántica:

$$\frac{1}{i\hbar}\left[A,\hat{H}\right] \Longleftrightarrow [a,\mathcal{H}]_P$$

De hecho, cuando se conoce el comportamiento de un sistema clásico, se puede pasar a su descripción cuántica siguiendo el siguiente procedimiento: en primer lugar se sustituyen las funciones dinámicas por operadores y a continuación se iguala al conmutador de los operadores dividido por $i\hbar$ por el corchete de Poisson clásico. Como ejemplo, podemos ver que esta regla funciona para los operadores $\hat{x}$ y $\hat{p}$, ya que $[x,p]_P = 1$ y:

$$\frac{1}{i\hbar}[\hat{x},\hat{p}] = 1$$

Se puede demostrar que las reglas anteriores son suficientes para construir la formulación de la mecánica cuántica. Dos operadores que verifican la regla de conmutación anterior se dice que son operadores canónicos conjugados. En un tema posterior veremos que no sólo existe gran similitud entre las formulaciones cuántica y clásica sino que además la mecánica cuántica incluye a la mecánica clásica como un cierto límite en el que la constante de Planck tiende a cero.

Estados estacionarios.

Supongamos ahora que un observable A no depende del tiempo. Vamos a suponer que el estado de la partícula en el instante inicial $|\psi(0)\rangle$ coincide con un autovector del operador hamiltoniano $|\varphi\rangle$ de autovalor E, de modo que $\hat{H}|\varphi\rangle = E|\varphi\rangle$ y $|\psi(0)\rangle = |\varphi\rangle$. De acuerdo con lo que hemos visto en el apartado anterior, el estado en el instante t vale:

$$|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}Et}|\varphi\rangle$$

Aplicamos la ecuación que nos da la evolución temporal del valor medio de un observable al observable A, teniendo en cuenta que estamos suponiendo que no depende del tiempo:

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}\langle A\rangle &= \frac{1}{i\hbar}\left\langle \psi(t)\left|\left(A\hat{H}-\hat{H}A\right)\right|\psi(t)\right\rangle = \frac{1}{i\hbar}\left\langle \psi(t)\left|A\hat{H}\right|\psi(t)\right\rangle - \frac{1}{i\hbar}\left\langle \psi(t)\left|\hat{H}A\right|\psi(t)\right\rangle = \\
&= \frac{1}{i\hbar}e^{\frac{i}{\hbar}Et}\langle\varphi|A\hat{H}e^{-\frac{i}{\hbar}Et}|\varphi\rangle - \frac{1}{i\hbar}e^{\frac{i}{\hbar}Et}\langle\varphi|\hat{H}Ae^{-\frac{i}{\hbar}Et}|\varphi\rangle = \\
&= \frac{1}{i\hbar}\langle\varphi|A\hat{H}|\varphi\rangle - \frac{1}{i\hbar}\langle\varphi|\hat{H}A|\varphi\rangle = \frac{1}{i\hbar}\langle\varphi|AE|\varphi\rangle - \frac{1}{i\hbar}\langle\varphi|EA|\varphi\rangle \\
&= \frac{E}{i\hbar}\langle\varphi|A|\varphi\rangle - \frac{E}{i\hbar}\langle\varphi|A|\varphi\rangle = 0
\end{aligned}$$

Es decir, que cuando la partícula se encuentra en un estado que es un vector propio del hamiltoniano, los valores medios de los observables que no dependen del tiempo permanecen constantes. En este caso se dice que la partícula se encuentra en un estado estacionario. Como ejemplo, tanto el valor medio de la posición como del momento, que están representados por operadores que no dependen del tiempo, permanecerán constantes.

Cuando la partícula se encuentra inicialmente en un estado que es un autovector del hamiltoniano, en tiempos posteriores el estado seguirá un vector propio del hamiltoniano con el mismo autovalor:

$$|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}Et}\,|\varphi\rangle$$

de modo que $|\psi(t)\rangle$ es un autovector de $\hat{H}$ con autovalor E.

La densidad de probabilidad de encontrar a la partícula en la posición $\mathbf{r}$ no depende del tiempo en este caso, ya que:

$$\rho(\mathbf{r},t) = \langle\psi(t)|\mathbf{r}\rangle\,\langle\mathbf{r}|\psi(t)\rangle = e^{\frac{i}{\hbar}Et}\,\langle\varphi|\mathbf{r}\rangle\,e^{-\frac{i}{\hbar}Et}\,\langle\mathbf{r}|\varphi\rangle = \varphi^*(\mathbf{r})\varphi(\mathbf{r})$$

Igualmente, como hemos visto, los valores medios de aquellos operadores que no dependen del tiempo permanecerán constantes.

Como vimos en uno de los primeros temas podemos definir una densidad de corriente de probabilidad, de modo que la densidad de probabilidad verifica la siguiente ecuación de continuidad:

$$\frac{\partial\rho(\mathbf{r},t)}{\partial t} + \vec{\nabla}\cdot\vec{j}(\mathbf{r},t) = 0$$

donde:

$$\vec{j}(\mathbf{r},t) = \Re\left[\psi^*(\mathbf{r},t)\left(\frac{-i\hbar}{m}\vec{\nabla}\right)\psi(\mathbf{r},t)\right]$$

Cuando la partícula se encuentra en un estado estacionario la densidad de corriente es solenoidal, ya que $\partial\rho/\partial t = 0$