

Mecànica Quàntica

Notes de Física Quàntica I i II
Universitat Autònoma de Barcelona

Aquestes notes corresponen a una transcripció de les classes de Física Quàntica I i Física Quàntica II impartides a la Universitat Autònoma de Barcelona pel professor John Calsamiglia al llarg dels cursos 2015-2017, juntament amb l'actualització dels apunts del Dr. John Calsamiglia (Capítols 1-5), de l'actualització dels apunts dels companys Malena Sabater i Ignasi Gros (Capítol 4) i Victor Cancer Castillo (Capítols 6-11).

A més a més, s'ha ampliat informació i afegit conceptes i temari a partir de la bibliografia recomanada, la qual exposem al final de les notes.

Aquestes notes encara estan pendent de revisió, per tant, poden contenir errors.

Índex

I	Orígens de la Mecànica Quàntica	10
1	Orígens històrics i aspectes generals.	12
1.1	Experiments.	13
1.1.1	Radiació del cos negre	13
1.1.2	Efecte fotoelèctric	17
1.1.3	Efecte Compton	20
1.1.4	Espectre atòmic	22
1.1.4.1	Model de Thomson	24
1.1.4.2	Model de Rutherford	25
1.1.4.3	Model de Bohr	26
1.1.5	Experiment de Franck-Hertz	30
1.2	Interpretació de les regles de quantització. Model de Sommerfeld	31
1.3	Principi d'exclusió de Pauli.	33
1.3.1	Efecte Zeeman	34
1.3.2	Experiment de Stern-Gerlach: Espí de l'electró.	35
1.3.3	La Taula periòdica	36
1.4	Longitud d'ona de De Broglie	37
1.4.1	Experiment de la doble esletxa	38
1.4.1.1	Experiment de Davisson i Germer	39
1.4.1.2	Experiment de Thomson	40
1.5	Gedanken-Experiment	42
1.5.1	El Gat de Schrödinger	42
1.5.2	Microscopi de Heisenberg	43
1.5.3	Bombes Elitzur-Vaidman. Interferòmetre de Mach-Zehnder	44
II	Base matemàtica i Postulats	50
2	Formulisme matemàtic de la Mecànica Quàntica	52
2.1	Bras i kets	52

2.2	Producte intern i producte extern	56
2.3	Operadors lineals	57
2.4	Operadors hermítics i diagonalització	59
2.4.1	Degeneració	60
2.4.2	Commutació	62
2.5	Operadors unitaris	65
2.6	Suma i producte directe (o tensorial)	68
2.7	Matriu densitat. Estats mescla	72
3	Postulats de la Mecànica Quàntica	74
3.1	Postulat 1: Estats	74
3.2	Postulat 2: Observables	76
3.3	Postulat 3: Mesures: Valors i estats resultants	76
3.4	Postulat 4: Probabilitat de les mesures	78
3.5	Postulat 5: Dinàmica	82
3.5.1	Les visions o imatges de Schrödinger i Heisenberg	85
3.6	Formulació dels postulats a partir de la matriu densitat	86
3.7	Anàlisi estadístic dels resultats	87
3.8	Relació d'indeterminació	89
3.9	Evolució dels valors esperats	91
3.10	Compatibilitat i commutació entre observables	94
3.10.1	Conjunt complet d'observables que commuten	95
3.11	Matrius de Pauli	97
3.11.1	Operador $\hat{S}_{\vec{n}}$. Orientació intermitja del nostre aparell.	100
III	Mecànica Ondulatòria	104
4	Mecànica Ondulatòria Unidimensional	106
4.1	Postulats i eines bàsiques	106
4.1.1	Representació de coordenades o de posició	107
4.1.1.1	Traslacions	111
4.1.2	Representació de moments	114
4.1.3	Equació de Schrödinger	116
4.1.4	Densitat de corrent i equació de continuïtat	118
4.1.5	Teorema D'Ehrenfest	120
4.1.6	Teorema del Virial	122
4.2	La primera joguina quàntica: El pou quadrat infinit	123
4.3	Pou quadrat i finit	125
4.4	Esglaó de potencial	132
4.5	Barreres de potencial. Efecte túnel	135

4.6	Potencial delta	139
4.7	Partícula lliure	141
4.7.1	Evolució d'un Paquet d'ones	144
4.8	Oscil·lador harmònic unidimensional	149
4.8.1	Mètode analític	150
5	Mecànica Ondulatòria Tridimensional	158
5.1	Càlcul en varies variables	158
5.2	Operadors i observables	160
5.2.1	Operadors de posició	161
5.2.2	Moment lineal	161
5.2.3	Moment angular orbital	162
5.2.4	Operadors d'escala (<i>Ladder operators</i>)	164
5.2.5	Hamiltonià	165
5.3	Valors propis i funcions pròpies	165
5.3.1	Operadors de posició	165
5.3.2	Moment lineal	167
5.3.3	Moment angular orbital: Els harmònics esfèrics	167
5.3.3.1	L'equació angular	169
5.3.4	Hamiltonià	172
5.4	Partícula lliure	173
5.5	Partícula en una caixa («Particle in a box»)	174
5.6	Potencials centrals	175
5.6.1	L'equació radial	176
5.7	Pou esfèric infinit	177
5.8	L'àtom d'hidrogen	179
5.9	Oscil·lador harmònic tridimensional	186
IV	Mecànica Matricial	190
6	Oscil·lador harmònic	192
6.1	Operadors de creació i anihilació	192
6.2	Funcions d'ona dels estats de Fock	197
6.2.1	Funcions d'ona de l'oscil·lador harmònic amb \hat{a} i \hat{a}^\dagger	200
6.3	Estats coherents	201
6.3.1	Dinàmica dels estats coherents	207
6.4	Estats de mínima indeterminació	208
6.5	Manipulació del buit. Estats <i>espremuts</i> («Squeezed states»)	211

7	Moment angular	218
7.1	Rotacions	219
7.2	Relacions de commutació i base del moment angular	220
7.3	Operadors d'escala	222
7.4	Representació matricial	225
7.5	Moment angular intrínsec: L'spin	226
7.5.1	Spin $1/2$	227
7.5.2	Spin 1	230
7.5.3	Spin $\frac{3}{2}$	233
V	Funcions d'ona de vàries components	236
8	Funcions d'ona spinorials	238
8.1	Una component $s = 0$	238
8.2	Dues components: $s = 1/2$	239
8.3	Valors esperats d'un observable d'spin	242
8.4	Estats atòmics	247
8.5	Addició de moment angular	248
8.5.1	Coefficients de Clebsch-Gordan	251
9	Sistemes compostos	254
9.1	Partícules distingibles	255
9.2	Partícules indistingibles	257
9.3	Mirall semi-transparent: Apilament de fotons	262
9.4	Caixa unidimensional amb vàries partícules	264
9.5	Entrellaçament quàntic: Desigualtats de Bell	267
9.5.1	Paradoxa d'Einstein, Podolski i Rosen	268
9.5.2	Teorema de Bell	269
VI	Mètodes Aproximat	276
10	Mètode variacional	278
10.1	Variacions lineals. Mètode variacional de Rayleigh-Ritz	281
10.2	Oscil·lador harmònic	282
10.2.1	Primera funció de prova	282
10.2.2	Segona funció de prova	287
10.2.3	Tercera funció de prova	289
10.3	Àtom d'hidrogen	290
10.4	Àtom d'Heli (He)	292
10.5	Molècula d'hidrogen ionitzada	298

10.6	Simetries discretes	304
10.6.1	Paritat	304
10.6.2	Inversió de temps	306
11	Teoria de Pertorbacions	312
11.1	Teoria de pertorbacions independents del temps	312
11.1.1	Cas no degenerat	314
11.1.2	Cas degenerat	319
11.1.3	Estructura fina de l'àtom d'hidrogen	328
11.1.4	Efecte Zeeman	338
11.1.4.1	Camp magnètic moderat (o petit)	339
11.1.4.2	Camp magnètic molt gran: Límit de Paschen-Back	343
11.1.5	Constant d'acoblament entre spins. Estructura hiperfina .	350
11.2	Teoria de pertorbacions depenents del temps	352
11.2.1	Àtom de dos nivells	353
11.2.2	Pertorbacions sinusoidals. Transició de probabilitat. . . .	357
12	Aproximació adiabàtica	360
12.1	El teorema adiabàtic	360
12.2	Fase de Berry	362
12.2.1	Processos no holonòmics	362
12.2.2	Fase geomètrica	363
12.2.3	Efecte Aharonov-Bohm	365
13	Aproximació WKB	372
13.1	Regió clàssica	373
13.2	Efecte túnel	374
13.3	Fórmules de connexió	376

Part I

Orígens de la Mecànica Quàntica

En aquest primer bloc del llibre, us presentem una breu introducció d'una de les èpoques de la Física més intensa i espectacular de la història. Mai, en la història de la ciència i més, de la física, es van descobrir tantes coses en tan poc temps, a més a més de donar lloc a una nova visió del món amb la teoria de la Mecànica Quàntica. Com bé es sap en les ciències, una teoria és vàlida quan la descripció dels fenòmens físics s'adequa al que s'observa experimentalment i, en el moment en què aquestes observacions no coincideixen, deixen de ser vàlides; donant pas a una nova formulació teòrica.

Així va succeir a principis del segle passat, on van començar a sorgir moltíssimes idees revolucionàries que invalidaven la teoria clàssica de la Física en els seus dos extrems: A velocitats molt elevades, properes a les de la llum; la Mecànica Clàssica deixava de ser vàlida deixant pas a la Relativitat especial (1905) i a la Relativitat General (1916) d'Einstein i per altra banda, en el món subatòmic (en un principi), el comportament de les partícules i els àtoms no es comportaven com predeia la teoria clàssica, sinó que apareixien un cúmul de contradiccions amb el què s'observava experimentalment. Des d'aquell moment fins ara, es va formular una nova teoria física que explicava o, intentava explicar aquests fenòmens observats que a dia d'avui és coneix suficientment bé i que ha donat pas a avenços científics impensables fa 100 anys: La Mecànica Quàntica.

Així doncs, presentarem l'origen històric i els aspectes més generals d'aquests experiments i noves teories sorgides al primer quart del segle passat, que malgrat moltes d'aquestes idees van ser errònies, però ser necessàries per donar les primeres passes que van donar lloc a la Mecànica Quàntica.

Citant a de Broglie: «Tal investigació és d'interès de la ciència. Que lo anterior porti a una nova teoria que en algun camp actualment inexplorat contradigui la Mecànica Quàntica i alteri també els seus fonaments filosòfics, ningú ho sap.»

Capítol 1

Orígens històrics i aspectes generals.

Les lleis de la Física, descrites per grans autors com NEWTON, GALILEU, MAXWELL, entre altres; van ser el gran fonament per descriure tot el que ens envolta i els processos físics observables o predits. Les lleis de NEWTON per explicar els fenòmens terrestres produïts per les forces o camps gravitacionals, els moviments dels planetes, la mecànica celeste i la de fluids, però sempre des d'un punt de vista macroscòpic. Les equacions de MAXWELL ens presentaven un estudi detallat dels camps electromagnètics i una interpretació física de l'electricitat i el magnetisme com una teoria unificada.

Entre aquestes lleis i d'altres, constituïen la Física fins a principis del segle XX, coneguda com la teoria clàssica¹.

A principis de segle anterior, EINSTEIN va presentar la teoria de la Relativitat especial i amb aquesta, va canviar el punt de vista d'aspectes clàssics molt consolidats. També va presentar en la seva col·laboració en el camp de la quàntica amb l'efecte fotoelectric, que més endavant comentarem.

Per altra banda, PLANCK va estudiar el comportament dels cossos (partícules) en el món microscòpic i va observar que les normes de la Mecànica Clàssica tampoc eren correctes en aquest límit.

El model de BOHR per l'àtom d'hidrogen (1913) va ser l'últim dels principals indicis que hi havia quelcom essencial en la Física que no podia ser explicat per la teoria clàssica. Totes aquestes observacions i estudis experimentals feien referència a la interacció de la llum amb la matèria i a partir d'aquestes observacions, grans físics de l'època, com els tres esmentats prèviament; van endinsar-se en

¹Aquestes teories clàssiques de la dinàmica en partícules i sistemes i l'electromagnetisme, les podem trobar en les notes de «Mecànica Clàssica» i «Electromagnetisme: Teoria clàssica»

l'estudi d'una nova teoria coneguda ja a dia d'avui com la Vella Teoria Quàntica.

1.1 Experiments.

Per explicar aquesta teòria antiga de la quàntica, presentarem alguns experiments que van ser claus per començar a consolidar les bases de la teoria que coneixem com a Mecànica Quàntica.

1.1.1 Radiació del cos negre

Anomenem radiació tèrmica a la radiació emesa per un cos com a conseqüència de la seva temperatura. Tots els cossos emeten radiació al voltant seu i l'absorbeixen del mateix. En un rang de temperatures ordinari, la majoria de cossos són visibles per la llum reflectida, no per la que emeten. Al augmentar la temperatura d'un cos, aquest emetrà més radiació tèrmica i la freqüència de la radiació més intensa va augmentant.

Partint de l'espectre electromagnètic, podem determinar la temperatura d'un cos observant el color que presenta en escalfar-se. A continuació els hi presentem una taula de colors/temperatura:

Colors (longitud d'ona nm)	Temperatura (K ^o)
Vermell fosc (~ 700)	823
Taronja (~ 600)	1173
Groc (~ 580)	1273
Blanc	1473

A l'any 1896 W. Wien i H. Rubens, van mesurar l'espectre complet que surt d'un cilindre buit de porcellana i platí². Al realitzar l'experiment, troben una distribució semblant a l'obtinguda a la teoria cinètica de gasos (Distribució de Maxwell-Boltzmann). Rayleigh-Jeans van aplicar aquest model estadístic al cas dels modes de vibració de la llum. A baixes freqüències el desenvolupament teòric s'ajustava a l'experimental, però a freqüències elevades, la corba divergia. Aquest fenomen es coneix com a catàstrofe ultravioleta. Wien i Rubens, van decidir donar una funció aproximada per a que la llei tingués consistència amb

²Del que parlarem a continuació, tenim una part a les notes de Termodinàmica i Mecànica estadística, al tema de Radiació electromagnètica, on realitzem l'estudi més estadístic i deduïm les equacions d'estat i altres magnituds importants d'aquest aspecte físic.

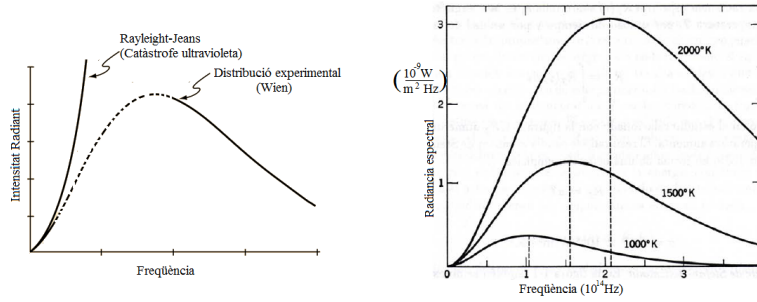


Figura 1.1: Intensitat radiant en funció de la freqüència (esquerra). Radiància espectral en funció de la freqüència per a diferents temperatures (dreta)

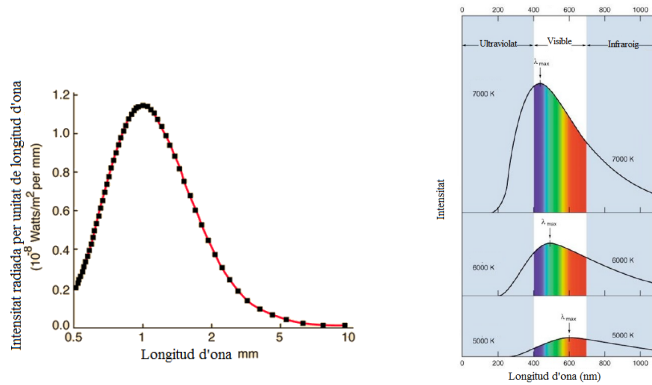


Figura 1.2: Intensitat radiada per unitat de longitud d'ona («Nobel 2006» esquerra). Intensitat en funció de la longitud d'ona per a diferents temperatures (dreta).

els valors experimentals. Les il·lustracions per a aquestes distribucions, tant per freqüències com per longituds d'ona, les veiem representades en les Figures 1.1 i 1.2.

Observem que la intensitat de radiància, per ambdós casos, ens presenta una distribució idèntica (amb els rangs de temperatura individuals) el que ens indica que no depèn ni del material ni la massa. Aleshores, és universal i per a qualsevol objecte o massa; ja que s'observa que tots els cossos negres a la mateixa temperatura, emeten radiació tèrmica amb el mateix espectre. Això succeeix pel que diem abans, el cos negre absorbeix tota la llum que li transmetem i quan s'escalfa, emet aquesta energia absorbida.

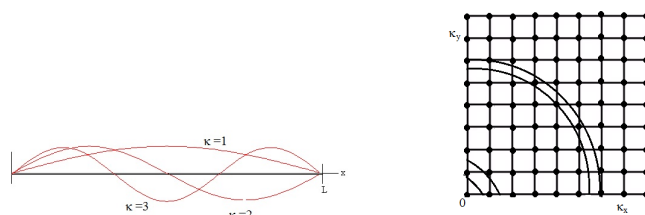


Figura 1.3: Modes de vibració en una dimensió per als tres primers nombre d'ones (esquerra). Modes de vibració en dues dimensions (dreta).

Després de veure aquesta universalitat en el fenomen de la radiació del cos negre, Planck, cap al 1901, intuïa que darrera d'això s'amagava quelcom de caire fonamental. Aleshores, utilitza la física estadística, treballant amb la distribució de Maxwell-Boltzmann i amb la densitat espectral, tal que relaciona aquesta última amb el volum del cos i la diferencial de la quantitat de llum que hi ha per unitat de freqüència:

$$\rho_T(\nu) = \frac{1}{V} \frac{dE_T(\nu)}{d\nu} \quad (1.1)$$

Si la reescrivim en funció de la longitud L i els modes N , tenim:

$$\rho_T(\nu) = \frac{1}{L^3} \frac{dN}{d\nu} E_T \quad (1.2)$$

A les notes de «Mecànica Clàssica», vam veure els modes de vibració d'una corda amb extrems fixes. Per tant, en una dimensió, la freqüència ve regida pel nombre d'ones κ i com l'energia depèn del mòdul del nombre d'ones, quant més gran sigui κ , més energia tindrem. En dues dimensions succeeix el mateix, però envers d'un segment, tenim una xarxa amb diferents punts possibles. Les seves respectives representacions gràfiques les podem veure a la Figura 1.3

En el cas de les dues dimensions, a l'origen tindríem un únic punt amb una mateixa energia, però a mesura que ens allunyem de l'origen, hi han diversos punts de κ_x i κ_y que tenen la mateixa energia. Per entendre'ns, són com «un conjunt de famílies de corbes que tenen la mateixa energia». Per tant, quant més ens allunyem de l'origen, més possibles valors d'igual energia tindrem.

En el cas de tres dimensions tindrem el mateix però amb més valors, doncs també tindrem κ_z . Aquí el que tindrem seran «famílies d'anells» i el nombre de modes augmenta quadràticament amb la freqüència. Així doncs, és fàcil

concloure que $\frac{dN}{d\nu} = L^3 8\pi \frac{\nu^2}{c^3}$ i definint l'energia mitja com \bar{E}_T , tenim:

$$\rho_T = 8\pi \frac{\nu^2}{c^3} \bar{E}_T \quad (1.3)$$

Aleshores, per una distribució de Maxwell-Boltzmann, la probabilitat de tenir una energia ve determinada per la proporció $P_r(E) \propto e^{-E/k_B T}$. Si la normalitzem, obtindrem una densitat de proporcionalitat per l'energia de $\rho(E) = \frac{e^{-E/k_B T}}{\int_0^\infty e^{-E/k_B T} dE}$.

Per tant, l'energia o la quantitat de llum que transmetrà serà

$$E_T = \int E \rho(E) dE = K_B T \quad (1.4)$$

Aleshores, Planck relaciona ambdues expressions, doncs la seva intuïció era que la llei només podia incloure la temperatura, la freqüència i algunes constants universals, imaginant-se que hi han oscil·ladors a dins del material que oscil·len més ràpid a més temperatura. Finalment, Planck decideix emprar el mètode matemàtic per calcular probabilitats de dividir les energies en trossos arbitràriament petits, però finits, tenint que $E = n\delta$. Combinant les expressions anteriors i passant-la a discreta, obté

$$E_T = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n\delta e^{-n\delta/k_B T}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\delta}} \quad (1.5)$$

tal que si reescrivim l'expressió (5), simplificant-la al relacionar els sumatoris, tenim:

$$E_T = \frac{n\delta}{e^{-n\delta/k_B T} - 1} \quad (1.6)$$

Aleshores, va adonar-se'n que $\delta = h\nu$, per consistència amb la seva fòrmula, tenint que h era una constant de proporcionalitat molt petita, però finita, la que va definir com a **CONSTANT DE PLANCK**, amb valor de

$$\boxed{h = 6.626 \cdot 10^{-34} J \cdot s = 4.136 \cdot 10^{-15} eV \cdot s}$$

D'aquesta manera, quan $h \rightarrow 0$, $E_T = k_B T$, tal i com vèiem a l'expressió (1.4), però com $h \neq 0$, Planck quantitza l'energia com una petita unitat indivisible de $h\nu$ (*quantum d'energia*). Aquesta quantització coincideix estrictament

³Cosa que ja havíem vist a les notes de «Termodinàmica i Mecànica estadística».

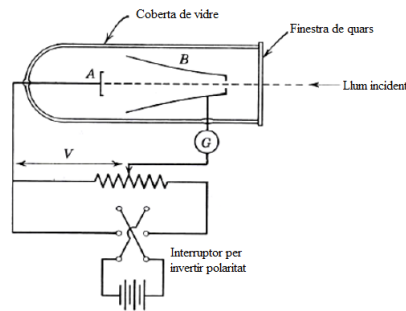


Figura 1.4: Aparell utilitzat per a l'estudi de l'efecte fotoelèctric. El voltatge V es pot variar en magnitud de forma contínua o invertir el signe.

amb la corba presentada per a la distribució de la radiació del cos negre envers la freqüència, resolent així el conflicte presentat per a freqüències altes.

La interpretació que li dona Planck és que els oscil·ladors no poden absorbir i emetre energia en un interval continu. A baixes energies la llei de Rayleigh-Jeans funciona bé, ja que tots els modes accessibles es poden ocupar, però en freqüències altes, malgrat hi hagi molts modes de vibració, no es poden excitar gaire perquè costa molta energia agafar un sol quantum per a valors d'aquesta tan elevats.

1.1.2 Efecte fotoelèctric

Anomenem **efecte fotoelèctric** al fenomen d'emissió d'electrons el càtode a l'ànode a causa de la incidència de la llum ultraviolada per un dels electrodos. Per situar-nos històricament i veure la importància d'aquest efecte, Philipp Lenard es dedicava a enviar raigs catòdics sobre làmines de metall, mentre paral·lelament Planck estudiava el problema del cos negre. L'any 1899, va realitzar l'experiment amb llum monocromàtica en comptes dels raigs catòdics (electrons) i va observar que la llum expulsava electrons del metall que recull el col·lector. A la Figura 1.4 podem observar l'estri utilitzat per a l'experiment.

Aleshores, Lenard va observar que el corrent baixa dràsticament quan s'aplica el voltatge de retard. A un valor precís del voltatge V_0 , el corrent desapareix completament, tenint així que els electrons que contribueixen al corrent han de tenir una energia, com a mínim, tan gran com qV_0 .

Per tant, en primera hipòtesi, diríem que l'electró adquireix l'energia cinèti-

ca de la llum i quant més intensa sigui aquesta llum, més energia tindran els electrons. No obstant això, Lenard va trobar que l'energia dels electrons, mesurada a partir del potencial de retard, era completament independent de la intensitat de llum; és a dir, en augmentar la intensitat de llum, augmentava el nombre d'electrons detectats, però l'energia restava invariant.

No va ser uns pocs anys més tard, al 1905, quan Einstein va presentar l'efecte fotoelèctric. Pel contrari de Planck, Albert Einstein era un apassionat de la Física estadística i va realitzar un estudi teòric detallat de l'experiment de Wien, arribant a que l'energia havia de ser

$$E = nk_B\beta\nu \quad (1.7)$$

Per tant, va observar que la radiació es comporta termodinàmicament com si consistís de quants d'energia de magnitud $k_B\beta\nu$ i, per tant, com partícules de llum. Observem que si $\beta = \frac{h}{k_B}$, recuperem l'expressió de Planck, però Einstein no la volia associar, doncs el seu estudi abastava tota la radiació electromagnètica i el de Planck només a oscil·ladors dins de les parets de la cavitat.

A partir d'aquestes deduccions, Einstein es disposa a explicar l'efecte fotoelèctric en termes de partícules de llum (l'energia de la llum està quantitzada en petits paquets), determinant així la **naturalesa corpuscular** de la llum i assignant-li el nom de **fotons**. Aleshores, Einstein realitza l'experiment de Lenard, però en canvi d'enviar electrons, enviava llum i creava una diferència de potencial per veure els electrons arrencats. Llavors, va observar que l'energia cinètica de sortida dels electrons no depenia de la freqüència, doncs a l'augmentar-la, l'energia cinètica no variava.

Per tant, Einstein, al suposar que el paquet d'energia està localitzat inicialment en un volum d'espai petit i es manté localitzat mentre es mou allunyant-se de la font, a velocitat c ; conclou que la quantitat d'energia del paquet (fotó γ), està relacionada amb la seva freqüència com:

$$E^{(\gamma)} = h\nu \quad (1.8)$$

Tenint així la mateixa quantització que havia trobat teòricament.

A partir d'aquest experiment, cada fotó que penetra a la superfície, transfe-

reix part de la seva energia a un electró que escapa del metall. Aleshores, tal i com dèiem, la intensitat no afecta a les energies dels electrons, només al seu nombre. Si fem incidir llum amb una freqüència ν sobre la superfície d'un metall, emetrà un electró d'energia cinètica

$$E_{cin} = K = h\nu - q\Phi \quad (1.9)$$

en què $h\nu$ és l'energia del fotó incident i $q\Phi$ és el treball (energia) necessari per extreure l'electró del metall. Φ és la funció del treball i aquesta és intrínseca de cada material. A més a més, cada metall es caracteritza per una freqüència crítica. Podem definir també la freqüència mínima. Aquesta freqüència ens vindrà caracteritzada per ν_0 i ens la determina la relació entre el material i l'energia del fotó. Si l'energia del fotó incident és més gran que el treball, aleshores l'electró serà arrencat de l'àtom, sinó no, és a dir:

$$\nu_0 = \frac{q\Phi}{h} \quad (1.10)$$

Per exemple, per extreure un electró d'un fotocàtode de sodi amb una funció de treball de 2.27 eV, necessitaríem una freqüència mínima del feix lluminós, tal què $h\nu_0 \geq q\Phi$, és a dir, fent servir l'expressió (1.10):

$$\nu_0 \simeq \frac{2.27 \text{ eV}}{4.14 \cdot 10^{-15} \text{ eVs}} \simeq 5.48 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

Com hem vist, cada electró necessita la incidència d'un fotó d'energia $h\nu \geq h\nu_0$ per desprendre's i, per tant, l'energia amb què ho farà és la definida per l'expressió (1.9). La radiació incident en el fotocàtode, es caracteritza per la intensitat i la freqüència. Com el treball és intrínsec del material, podem determinar que l'augment d'intensitat de llum no condicionarà a què s'arrenquin electrons de més energia, sinó que el què farà és arrencar un major nombre d'electrons. Això és degut a que és més probable que els fotons i els electrons col·lisionin, però els electrons sempre seran arrencats amb la mateixa energia.

Al 1916, Millikan, a partir de l'estudi de Planck i del principi d'equivalència va determinar experimentalment que l'energia creix linealment a mesura que augmenta la freqüència (es pot observar a la Figura 1.5). A baixes freqüències, els paquets d'energia són més petits i a mesura que l'augmentem, els paquets s'aniran fent més grans en proporció. Per tant, observem que per freqüències

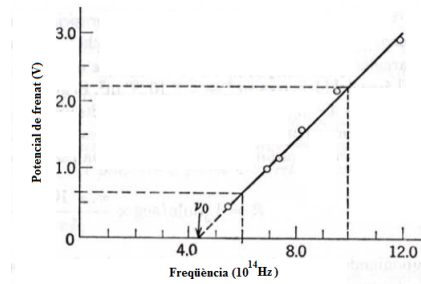


Figura 1.5: Experiment de Millikan: Potencial de frenat en funció de la freqüència (cas del sodi Na). Freqüència de tall de $4.39 \cdot 10^{14}$ Hz.

baixes, tenim molts més modes energètics ocupats (per $k_B T$) i que per altes és molt menys probable que ho estiguin pel principi d'equivalència, doncs no estan quantitzats (fora del rang de $k_B T$).

D'aquesta manera, Millikan troba que el pendent de l'energia en funció de la freqüència és exactament el valor de la constant de Planck h .

1.1.3 Efecte Compton

Arthur H. Compton, al 1923, va utilitzar el concepte de fotó per explicar els resultats de les seves mesures de la dispersió dels raigs X per electrons lliures. Si considerem una ona electromagnètica propagant-se en l'espai, clàssicament deduirem que al trobar-se un electró, aquest oscil·larà amb les mateixes condicions que oscil·la l'ona (mateixa amplitud i freqüència). Si ara considerem que l'ona electromagnètica com a paquets d'energia (naturalesa corpuscular de la llum) i no com una ona de freqüència, aquests paquets, els quals hem anomenat fotons, tindran una energia de $E = h\nu$ definida per l'efecte fotoelèctric. Aleshores, al col·lisionar, el fotó incident transmet energia a l'electró i, el fotó al dispersar-se, té una energia menor (o freqüència menor) amb el qual la longitud d'ona resultant d'aquest serà major.

Si fem un estudi del sistema com un xoc de partícules i juguem amb les lleis de conservació, podrem determinar la relació entre les longituds d'ona del fotó abans i després del xoc. Presentem l'esquema de la col·lisió a la Figura 1.6.

Aleshores, l'energia i el moment lineal d'una ona electromagnètica, està relaci-

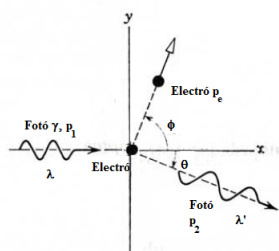


Figura 1.6: Esquema de la col·lisió d'un fotó amb un electró en repòs i la resultant després del xoc.

onada amb l'expressió

$$E = pc \quad (1.11)$$

Per tant, el moment lineal d'un fotó es relaciona amb la seva longitud tal que $p = \frac{E}{c} = \frac{h\nu}{c}$, per tant

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (1.12)$$

Observem doncs, que la quantització de l'energia, implica immediatament, la quantització del moment.

Tornant a la col·lisió, per conservació del moment lineal tindrem

$$\vec{p}_1 = \vec{p}_2 + \vec{p}_e \quad (1.13)$$

Si relacionem els moments abans i després del fotó (aïllant \vec{p}_e de l'equació 1.13) i multipliquem escalarment a cada banda de la igualtat per ell mateix

$$p_e^2 = p_1^2 + p_2^2 - 2p_1p_2 \cos(\theta) \quad (1.14)$$

En què θ està definit a l'esquema de la Figura 1.6 com l'angle que forma el fotó dispersat amb la direcció del fotó incident.

Per aquests tipus de col·lisions, hem de tenir en compte els efectes relativistes, doncs l'energia en repòs de l'electró influeix a l'hora d'avaluar el sistema⁴.

⁴Podeu trobar una breu introducció de la relativitat especial a les notes de «Mecànica Clàssica».

Així doncs, sabent que la relació entre l'energia de l'electró i el seu moment ve determinada per $E = \sqrt{p_e^2 c^2 + (m_e c^2)^2}$ i aplicant la conservació de l'energia en la col·lisió, tenim

$$p_1 c + m_e c^2 = p_2 c + \sqrt{p_e^2 c^2 + (m_e c^2)^2} \quad (1.15)$$

Relacionant aquesta darrera expressió amb la 1.14, podem eliminar el terme del moment de l'electró, obtenint

$$\frac{1}{p_2} - \frac{1}{p_1} = \frac{1}{m_e c} (1 - \cos(\theta)) \quad (1.16)$$

i per 1.12, finalment arribem a **L'EQUACIÓ DE COMPTON:**

$$\Delta\lambda^{(\gamma)} = \lambda' - \lambda = \frac{1}{m_e c} (1 - \cos(\theta)) \quad (1.17)$$

Aleshores, amb aquesta demostració teòrica i experimental, es demostrava definitivament la interpretació en termes de fotons com a corpuscles de la llum.

1.1.4 Espectre atòmic

El tercer experiment que tractarem és l'obtenció de l'espectre atòmic, un altre pilar en el desenvolupament de la quàntic. Al 1752, l'escocès Thomas Melvill va adonar-se'n que l'espectre de la llum que sortia d'una flama era completament diferent al que sortia de l'arc de Sant Martí (emergent típicament d'un sòlid lluent). En un sòlid lluent, l'espectre presenta un continu, però en el de la flama (un gas) l'espectre presentava unes línies discretes, observant així que aquests eren diferents segons cada àtom. D'aquesta manera, podien determinar de quin element es tractava, doncs no hi ha dos elements amb mateix espectre. Així doncs, era com un «carnet d'identitat» dels àtoms i gràcies a aquest descobriment van poder identificar nous elements. Per exemple, l'heli (He) va ser descobert observant l'emissió del Sol. En aquesta emissió, es van observar unes línies fosques (espectre d'absorció) a causa de la presència de vapors freds a l'atmosfera solar, però una línia clara nova (espectre d'emissió) va identificar un nou gas que fins a les hores era desconegut, l'heli.

Per intentar esbrinar quelcom més de l'estructura atòmica a partir de l'espectre, es va partir de l'espectre més senzill: l'àtom d'hidrogen (H); mesurat per

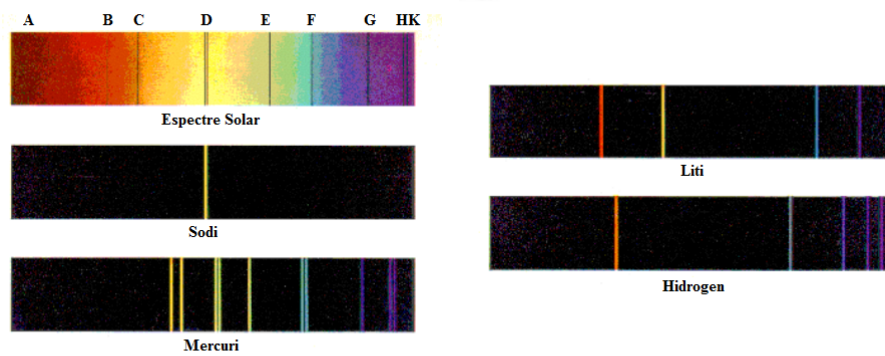


Figura 1.7: Espectre atòmic d'alguns elements (En blanc i negre no s'apreciaran els colors)

Ångstrom l'any 1862. A la Figura 1.7 podem observar l'espectre atòmic d'alguns elements

Uns anys més tard, al 1885, el suís J. J. Balmer, va començar a jugar amb els valors numèrics de les freqüències de l'espectre visible de l'hidrogen. Va observar que les longituds d'ona d'aquest espectre es podien representar mitjançant la fórmula

$$\lambda = (364.6 \text{ nm}) \frac{m^2}{m^2 - 4} \quad (1.18)$$

amb $m = 3, 4, 5, \dots$

Malgrat donar l'expressió, va intuïr que aquesta podia ser un cas especial d'una expressió més general aplicable als espectres d'altres elements. Més tard, Johannes R. Rydberg i Walter Ritz, van determinar aquesta expressió presentant la **fórmula de Rydberg-Ritz** com

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad (1.19)$$

amb n_k com a nombre natural tal que $n_i > n_f$ i R és la **constant de Rydberg**,

que pren el mateix valor per a totes les sèries espectrals del mateix element i varia lleugerament i de forma regular d'element en element. Pel cas de l'hidrogen, la constant de Rydberg val

$$R_H = 1.096776 \cdot 10^7 m^{-1} \quad (1.20)$$

i amb $n_f = 2$ i $n_i = 3, 4, 5, 6$ s'obtenien les freqüències d'emissió visibles.

A més a més, Balmer també predeïa més línies en l'espectre ultraviolat i infraroig. Cada sèrie de Balmer corresponia a un n_f diferent i a mesura que augmentava la freqüència la distància entre línies es va escurçant fins a arribar als límits de les sèries.

En aquesta època (cap al 1890), ningú tenia idea sobre la constitució de l'àtom, però en qualsevol cas havia d'explicar la fórmula de Balmer (o de Rydberg-Ritz). En els primers estudis, ja es coneixia que l'àtom estava constituït de càrregues positives i negatives (raigs alpha i beta). També es tenia coneixement del nombre d'electrons que tenia (Z) i al ser globalment neutre, la càrrega total positiva $Z \cdot e$. També es va mesurar la massa de l'electró m_e , que era molt petita comparada amb la massa total de l'àtom, per tant; la major part de la massa la portaven les càrregues positives.

1.1.4.1 Model de Thomson

El primer intent de modelitzar l'àtom, el va realitzar J. J. Thomson, que inspirat amb Lord Kelvin va proposar un model d'àtom on les càrregues negatives estaven incrustades dins d'una esfera amb una densitat uniforme de càrrega positiva. Aquest model és conegut com el púding de prunes, doncs la seva representació esquemàtica recordava a aquest postre (o un pastís de panses, o fins i tot a una Chips ahoy).

A temperatures baixes, els electrons estarien localitzats en posicions d'equilibri, minimitzant així la repulsió entre ells. Per a temperatures altes, els àtoms excitats vibraven al voltant de la posició d'equilibri. En principi, l'emissió de la llum havia de regir-se per les lleis de Maxwell (electromagnetisme clàssic) i per les lleis de Newton per la dinàmica dels àtoms; però Thomson va ser incapaç de descobrir un model que s'adequés i predigués les freqüències observades de qualsevol àtom, realitzant així un model inherentment inestable i que no portava en lloc.

1.1.4.2 Model de Rutherford

Al voltant de 1908, H. W. Geiger i E. Marsden, sota la supervisió de E. Rutherford, van utilitzar raigs alpha (2 protons + 2 neutrons : He^{2+}) per bombardejar una fina làmina d'or i estudiar la dispersió d'aquestes. Com la làmina és tan fina s'espera que les partícules la travessin completament perdent una mica de velocitat. No obstant això, al travessar-la cada una de les partícules alpha experimenta moltes deflexions petites a causa de la força de Coulomb que actua a causa de la càrrega de les partícules la de la làmina. Així doncs, en una pantalla fluorescent, observaven els flaixos provocats per les partícules alpha individuals deflectides, observant que la deflexió dependria de l'estructura interna de l'àtom. Aleshores, el model de Thomson i Kelvin donaria lloc a moltes deflexions concatenades donant lloc a una desviació total típica (com un random walk ⁵; tenint doncs que si θ_1 és l'angle a causa d'un sol àtom

$$\langle \Theta^2 \rangle \propto N \langle \theta_1^2 \rangle \quad (1.21)$$

Els electrons, al tenir una massa molt petita, les deflexions també ho seran i per tant, la contribució important vindrà determinada per les deflexions de les càrregues positives. En el cas del model de Thomson i Kelvin, aquestes deflexions tenen un radi de $\sim 10^{-10}m$, per tant, el radi atòmic. La predicció de Thomson, era d'un angle de $\sim 10^{-4}rad$ i concordava amb la desviació $\langle \Theta^2 \rangle$ segons el gruix, del nombre d'àtoms creuats pel raig. Malgrat concordés, també s'observava algun cas que l'angle era superior als 90° i fins i tot propers als 180° . D'aquesta manera Rutherford va dir, textualment "*Va ser el succes més increïble de la meva vida. Va ser tan increïble com que vostè llencés una bala de 15 polzades a un paper de WC i aquesta tornés i et copegés*". Va adonar-se'n que variant el gruix de la làmina, el número de deflexions superior als 90° era proporcional al nombre d'àtoms travessats per la partícula α ; essent aquesta afirmació consistent amb una teoria en que les deflexions grans es produeixen per un sol àtom, tenint definitivament la incompatibilitat dels fets amb el model de Thomson.

Així doncs, Rutherford al 1912, proposa un nou model per l'àtom, suposant que tota la càrrega positiva de l'àtom i en conseqüència essencialment tota la seva massa, es troba concentrada en una regió de l'espai petita localitzada en el centre anomenada nucli. En l'exterior del nucli hi hauran les càrregues negatives

⁵En que la distribució de probabilitat és una gaussiana i el radi de distància més probable anirà com \sqrt{N} , essent N el nombre de vegades que es tira la moneda (o en el nostre cas, el nombre d'àtoms creuats).

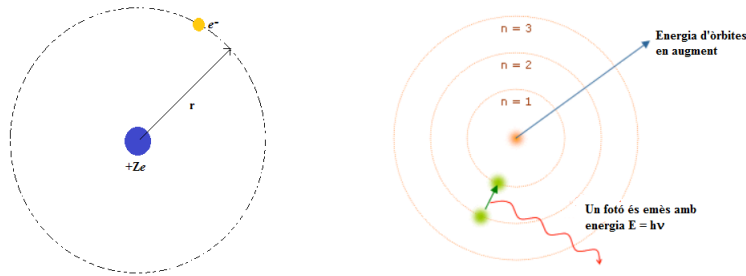


Figura 1.8: Model de Bohr en òrbita circular (esquerra). Model de Bohr per nivells d'òrbites (dreta)

de l'àtom, separades a una distància i no incrustades com plantejava el model de Thomson. Si les dimensions del nucli són suficientment petites, una partícula α que passi a la vora d'aquest, pot ser dispersada un angle gran al travessar un sol àtom gràcies a que la repulsió a causa de la interacció electromagnètica és molt intensa. Si en lloc d'utilitzar $r' = 10^{-10}m$ pel radi de la distribució de càrrega positiva del model de Thomson, ens preguntem quin hauria de ser aquest radi per obtenir, per exemple $\theta \simeq 1 \text{ rad}$, trobaríem $r' = 10^{-14}m$, que és una bona estimació del radi del nucli atòmic. Rutherford, d'aquesta manera, va calcular la distribució angular per angles grans (els electrons no contribueixen) i troba que el radi del nucli era 10000 més petit que l'àtom⁶.

1.1.4.3 Model de Bohr

Va ser aquí, al 1912, quan Niels Bohr («el gran danès») arriba a Manchester al corrent del treball de Rutherford i Thomson i de les idees de Planck i Einstein, intuïnt que la física clàssica no era aplicable a dins de l'àtom. Bohr va proposar un model, il·lustrat a la Figura 1.8 (esquerra), en el què l'electró de l'àtom d'hidrogen es mou sota la influència de l'atracció de Coulomb cap el nucli positiu d'acord amb la mecànica clàssica, la què prediu òrbites circulars o el·líptiques amb el centre de forces en un focus, però intuïnt que potser hi havien certes òrbites estables que potser havien de veure amb la relació de Planck i d'Einstein entre l'energia i la freqüència dels fotons. Bohr, per simplicitat va escollir una òrbita circular.

Si ara fem un estudi de l'energia per a una òrbita circular de radi r , considerarem un electró que es mou en aquesta al voltant d'una càrrega positiva Ze (en el cas

⁶Per consultar més experiments de Rutherford relacionats, es pot consultar a les notes de «Mecànica Clàssica» sec. 5.9 (pàg.112) i sec 6.10 (pàg.150).

de l'hidrogen $Z = 1$, heli $Z = 2$) i l'energia total de l'electró pot relacionar-se amb el radi de l'òrbita. L'energia potencial de l'electró de càrrega e^- a una distància r de la càrrega positiva Ze és

$$U = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r} (-e)(Ze) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1.22)$$

on observem que és un potencial atractiu. Per simplificar ho expressem amb la constant de Coulomb, tal que $k \equiv \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$. L'energia cinètica la podem determinar en funció de r a partir de la segona llei de Newton, determinant la força a partir de la derivada del potencial i amb l'acceleració com l'acceleració centrípeta:

$$\frac{kZe^2}{r^2} = m \frac{v^2}{r} \quad (1.23)$$

Si multipliquem per r i dividim per 2 en ambdós costats tenim

$$K = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{kZe^2}{2r} \quad (1.24)$$

trobant així que l'energia total serà la suma de la cinètica i la potencial, tal que

$$E = -\frac{1}{2} \frac{kZe^2}{r} \quad (1.25)$$

corresponent a l'energia en una òrbita circular per una força central $\propto r^{-2}$.

No obstant els resultats siguin coherents, el sistema presenta una estabilitat que la teoria electromagnètica clàssica, en un àtom en aquestes condicions, dicta que hauria de ser inestable, irradiant energia electromagnètica de freqüència igual a la del seu moviment. Aleshores, clàssicament, aquest àtom col·lapsaria ràpidament. Per solucionar aquest problema de col·lapse, Bohr va presentar uns postulats.

En el primer, determina que només certes òrbites són permeses, anomenades **estats estacionaris** i, en aquests estats, l'electró no irradia energia. En el cas que l'electró radiés energia, verificaria una transició d'un estat estacionari a un altre.

L'electró de l'àtom d'hidrogen només es mou en certes òrbites circulars, no irradiants, anomenades estats estacionaris.

«PRIMER POSTULAT DE BOHR» - ÒRBITES NO RADIANTS

El segon postulat ens relaciona la freqüència de radiació amb les energies dels estats estacionaris. Si E_i i E_f són l'energia inicial i final, respectivament, de l'àtom; la freqüència de radiació emesa en el transcurs d'una transició ve donada

per

$$\nu = \frac{E_i - E_f}{h}$$

«SEGON POSTULAT DE BOHR» -FREQUÈNCIA DEL FOTÓ SEGONS LA
RADIACIÓ D'ENERGIA

Aleshores, per obtenir les freqüències que requereix la fórmula de Rydberg-Ritz⁷, si ho comparem amb el segon postulat, tenint per l'expressió 1.25 $\nu = \frac{1}{2} \frac{kZe^2}{h} \left(\frac{1}{r_f} - \frac{1}{r_i} \right)$; és evident que el radi de les òrbites estables han de ser proporcionals als quadrats dels nombres enters. Per relacionar-ho, Bohr va trobar la solució quantitzant el moment angular d'un electró en una òrbita estable, observant que aquest havia de ser un nombre enter de \hbar , definint $\hbar \equiv \frac{h}{2\pi} = 1.055 \cdot 10^{-34} J \cdot s = 6.582 \cdot 10^{-16} eV \cdot s$ com la **CONSTANT REDUÏDA DE PLANCK**. Sabent que el moment angular d'una òrbita circular és mvr , va obtenir

$$mvr = n \frac{h}{2\pi} = n\hbar; \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

«TERCER POSTULAT DE BOHR» -MOMENT ANGULAR QUANTITZAT-

Observem que es quantitza el moment angular, no l'energia. Aquesta quantització, la podem veure representada esquemàticament a la Figura 1.8 (dreta).

Si ens remuntem a l'expressió 1.23, tenim una altra relació entre aquestes dues magnituds, tal que $v^2 = \frac{kZe^2}{mr}$. Relacionant-la amb l'expressió del tercer postulat, aïllant la velocitat d'aquesta i elevant-la al quadrat, obtenim $v^2 = n^2 \frac{\hbar^2}{m^2 r^2}$; que igualant-les obtenim

$$n^2 \frac{\hbar^2}{m^2 r^2} = \frac{kZe^2}{mr} \quad (1.26)$$

Si aïllem r , obtindrem el **RADI DE LES ÒRBITES DE BOHR**:

$$r = n^2 \frac{\hbar^2}{mkZe^2} = n^2 \frac{a_0}{Z} \quad (1.27)$$

definint $a_0 \equiv \frac{\hbar^2}{mke^2} = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} \approx 0.0529 \text{ nm}$ com el **primer radi de Bohr**.

Encara tenim molt de joc. Si relacionem l'expressió de la freqüència en funció dels radis de les òrbites inicials i finals amb 1.27, podem determinar la constant de Rydberg comparant-la amb l'expressió 1.19. Al fer-ho per $Z = 1$, que és el

⁷Modificant l'expressió 1.19 tal que $\nu = \frac{c}{\lambda} = cR \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$

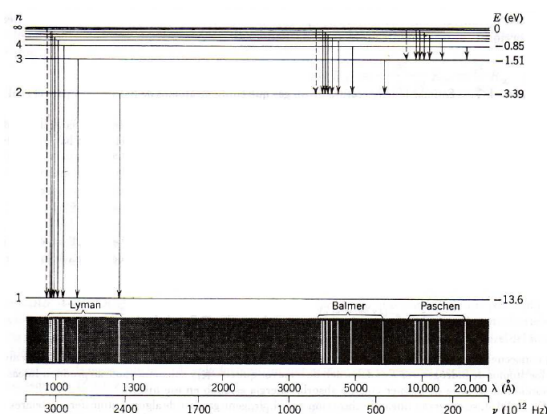


Figura 1.9: En el diagrama superior, es pot observar els nivells d'energia de l'hidrogen amb número quàntic n per a cada nivell i algunes transicions que apareixen en l'espectre. A sota representem les línies espectrals corresponents a les tres sèries indicades, esquematitzant les escales de les longituds d'ona i de les freqüències de manera no lineal.

cas de l'àtom d'hidrogen, obtenim

$$R_H = \frac{mk^2e^4}{4\pi\hbar^3} \quad (1.28)$$

Així doncs, Bohr, al 1913, va determinar que les seves prediccions teòriques, amb les empíriques de Rydberg-Ritz, eren les mateixes dins el límit de les imprecisions.

Finalment, si volem determinar quins nivells energètics estan permesos, hem de substituir a l'expressió 1.25 els valors quantitzats de r determinats a l'equació 1.27; obtenint

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2} R_y \quad (1.29)$$

definint $R_y \equiv |E_1| = \frac{1}{2} \frac{ke^2}{a_0} \approx 13.6 \text{ eV}$ com l'energia en l'estat fonamental o la constant de Rydberg energètica. En el cas de l'àtom d'hidrogen, tindrem que $Z = 1$. A la Figura 1.9 podem veure un diagrama dels nivells energètics de l'hidrogen on ens mostra les primeres transicions en cada una de les sèries de Lyman, Balmer i Paschen i les corresponents línies espectrals.

Observem que quan n tendeix a infinit, l'energia s'aproxima a zero. El procés d'extracció d'un electró d'un àtom s'anomena ionització i l'energia necessària per a realitzar aquesta extracció és l'**energia de ionització**. Per l'àtom d'hi-

drogen, aquesta energia és també l'energia d'enllaç atòmic, 13.6 eV.

Malgrat el model de Bohr s'ajustava bé als fets experimentals, tenia molts defectes. L'intent d'aplicar el model a àtoms més complicats no va tenir l'èxit esperat i no va ser fins més endavant, amb la mecànica quàntica i amb les equacions de Schrödinger, que no es van poder resoldre aquestes dificultats.

1.1.5 Experiment de Franck-Hertz

La interpretació dels espectres atòmics establia sense cap mena de dubte, l'existència d'una sèrie de nivells d'energia estacionaris en els àtoms, però d'una forma indirecta considerant correcte el model de Bohr.

Al 1914, Frank i Hertz van confirmar directament l'existència d'aquests nivells estacionaris mitjançant el que avui en dia es coneix com l'experiment de Franck-Hertz. Aquest experiment es basava en un muntatge experimental que es mostra a la Figura 1.10. (esquerra) i que expliquem a continuació. El tub està ple de gas de mercuri (Hg) a baixa pressió. Aquest vapor de mercuri, a temperatura ambient, té pràcticament tots els àtoms en l'estat fonamental i, per tant, els xocs interatòmics no poden produir excitacions. Els electrons tèrmics emesos pel filament, són accelerats cap a l'ànode pel potencial V que es crea entre els electrodes i alguns travessaran els forats realitzats a l'anode i arribaran al col·lector. Això només succeirà quan l'energia cinètica adquirida sigui suficientment alta per superar el potencial de retard aplicat entre l'ànode i el col·lector. Aleshores, la finalitat és mesurar el corrent d'electrons que arriben al col·lector en funció del voltatge d'acceleració V . Els resultats obtinguts els podem observar a la Figura 1.10 (dreta).

Així doncs, observem que a baix voltatge el corrent creix amb el voltatge aplicat, però quan el voltatge supera els 4.9 V, el corrent cau sobtadament. Això ens determina que hi ha d'haver algun tipus d'interacció especial entre els electrons i els àtoms de mercuri quan l'energia dels electrons és de 4.9 eV. Aparentment, una fracció significativa dels electrons d'aquesta energia, exciten els àtoms de mercuri, cedint tota la seva energia cinètica no podent superar el potencial de retard. Quan el voltatge torna a augmentar, poden guanyar novament energia suficient per arribar al col·lector. Aquesta pujada progressiva de corrent quan augmentem el potencial de zero a 4.9 eV, ens indica que fins que no assoleixen

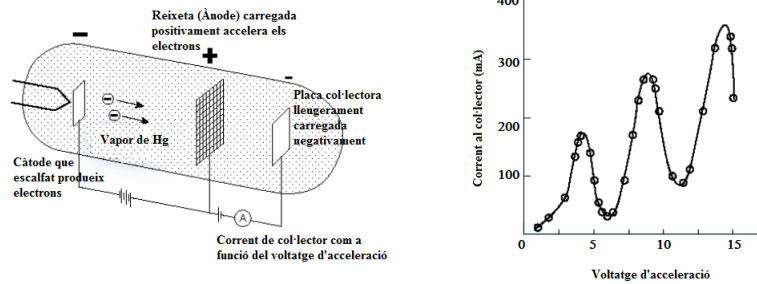


Figura 1.10: Muntatge experimental de l'experiment de Franck-Hertz (esquerra). Resultat experimental (dreta).

aquest valor, no poden transferir l'energia als àtoms de Hg. Per tant, aquesta interpretació és consistent amb l'existència d'estats discrets ens els àtoms, tenint que els següents pics de la gràfica corresponen a dues o més absorcions.

1.2 Interpretació de les regles de quantització. Model de Sommerfeld

Farem un breu incís pel que respecte als experiments que van donar origen a formular la Mecànica Quàntica, per després tornar amb un darrer experiment que ja s'havia fet anys abans dels esmentats amb anterioritat.

Avaluant els darrers experiments presentats, cal interpretar les regles de quantització presentades tant per Planck/Einstein i per Bohr. Així doncs, el gran misteri esdevenia la qüestió de la relació entre la quantització del moment angular d'un electró en una òrbita circular (Bohr) amb la quantització de l'energia total d'un cos, com la d'un electró, que presenta un moviment harmònic simple (Planck). Al 1916, Wilson i Sommerfeld van enunciar un conjunt de regles de quantització per a qualsevol sistema físic tal que les seves coordenades fossin funcions periòdiques del temps:

«Per a qualsevol sistema físic en el què les coordenades siguin funcions periòdiques del temps, existeix una condició quàntica per a cada coordenada tal què:

$$\oint p_q dq = n_q h \quad (1.30)$$

»

on realitzem la integral en un període de la coordenada q^8 i n_q és un número quantic que pren valors sencers.

Mitjançant la regla de Wilson-Sommerfeld (1.30) podem determinar les lleis de quantització de Planck i de Bohr fàcilment:

$$\oint p_x dx = \frac{E}{\nu} = nh \quad (1.31)$$

$$\oint L d\theta = L \int_0^{2\pi} d\theta = 2\pi L = nh \quad (1.32)$$

Una de les aplicacions més importants de les regles de quantització de les regles de quantització de Wilson-Sommerfeld és el cas d'un àtom d'hidrogen en el què es suposa que l'electró pot moure's en òrbites el·líptiques. Això ho va realitzar Sommerfeld en el model que porta el seu nom: El **MODEL DE SOMMERFELD**; en un intent d'explicar l'estructura fina de l'espectre de l'hidrogen. L'estructura fina és un desdoblament de les línies espectrals en diverses components diferents i que es presenta en tots els espectres atòmics.

El primer que va fer Sommerfeld va ser avaluar el tamany i la forma de les òrbites el·líptiques permeses, així com l'energia total d'un electró en moure's en una d'elles. Un cop descrit el moviment (amb formules de la mecànica clàssica), en representació de les coordenades polars r i θ , va aplicar les condicions de les regles de quantització per ambdues coordenades:

$$\oint p_r dr = n_r h \quad (1.33)$$

$$\oint L d\theta = n_\theta h \quad (1.34)$$

L'expressió 1.34, ens exigeix la mateixa restricció que per a les òrbites circulars en el model de Bohr, tenint $n_\theta = 1, 2, 3, \dots$; però la primera equació, no és aplicable a òrbites circulars. Aixó doncs, hem de relacionar L i la relació entre els semieixos major (a) i menor (b) de la el·lipse

$$L \left(\frac{a}{b} - 1 \right) = n_r \hbar \quad (1.35)$$

amb $n_r = 0, 1, 2, \dots$. Fent servir la relació que ens presenta la segona llei

⁸En aquest cas estem fent servir coordenades generalitzades presentades a les notes de «Mecànica Clàssica» en la secció de *Mecànica analítica*.

de Newton entre la força de Coulomb i la centrípeta (1.23), podem avaluar els semieixos presentats i l'energia total d'un electró en aquesta òrbita. Per a determinar aquestes expressions, expressem la massa de l'electró com la massa reduïda del sistema μ i definim $n \equiv n_r + n_\theta$, tal que $n = 1, 2, 3, \dots$ per definició de n_r i n_θ . Així doncs, obtenim

$$a = \frac{n^2 \hbar^2}{k \mu Z e^2} \quad (1.36)$$

$$b = a \frac{n_\theta}{n} \quad (1.37)$$

$$E = -k^2 \frac{\mu Z^2 e^4}{2n^2 \hbar^2} \quad (1.38)$$

Així doncs, anomenem **nombre quàntic principal** a n i **nombre quàntic azimutal** a n_θ . L'expressió 1.37 ens determina la forma de l'òrbita amb la relació d'aquests dos nombres, tenint que si aquests són iguals, recuperem una òrbita circular. Així doncs, podem observar que si estem en aquest cas, l'expressió és la mateixa que la 1.27, corresponent al radi de Bohr, però tenint en compte que ara treballem amb massa nuclear finita.

Finalment, Sommerfeld va adonar-se'n que havia de realitzar correccions relativistes a l'energia total, doncs la variació relativista de la massa de l'electró era de l'ordre dels desdoblaments en els estats d'energia de l'hidrogen, necessaris per explicar l'estructura fina de l'espectre de l'hidrogen. Així doncs, determina l'energia total d'un electró en una òrbita caracteritzada pels nombres quàntics és

$$E = -k^2 \frac{\mu Z^2 e^4}{2n^2 \hbar^2} \left[1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{n} \left(\frac{1}{n_\theta} - \frac{3}{4n} \right) \right] \quad (1.39)$$

Definint així α com la **constant d'estructura fina**, amb valor

$$\alpha \equiv k \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\hbar c} \simeq \frac{1}{137} \quad (1.40)$$

1.3 Principi d'exclusió de Pauli.

Per explicar que en àtoms amb més d'un electró, aquests no ocupen tots la primera òrbita, Pauli proposà que a cada estat atòmic només pot haver-hi dos electrons. Més tard, la introducció d'un nou nombre quàntic (l'espí de l'electró

$s = \pm 1/2$) per explicar l'efecte Zeeman, va portar al **PRINCIPI D'EXCLUSIÓ DE PAULI**:

«Cada estat atòmic, identificat per la sèrie de números quàntics, pot ser ocupat per un sol electró⁹»

Així doncs, anem a veure l'efecte Zeeman i com mostrar experimentalment la quantificació espacial (espí de l'electró).

1.3.1 Efecte Zeeman

Al 1897, Zeeman va descobrir que la presència de camps magnètics externs influïa en el procés d'emissió de la radiació electromagnètica per àtoms al observar que, en un camp magnètic de $32 \cdot 10^3 \text{ Gauss}$, la línia blava del Cadmi donava origen a un triplet de línies equidistants, coincidint la posició de la línia central amb l'emessa en absència de camp. Observant el mateix efecte en altres línies d'altres elements, va trobar-se que la separació entre línies era proporcional a la intensitat del camp magnètic i independent de l'àtom. Aquest fenomen es coneix com l'**efecte Zeeman normal** i va ser explicat clàssicament per Lorentz al 1897. A finals d'aquell mateix any però, Preston va observar que hi havia casos en els què el desdoblament diferia amb l'observat per Zeeman; cadascuna de les línies espectrals de l'estructura fina donaven lloc a multiplets de molt variada multiplicitat quan la sotmetien a l'acció d'un camp magnètic. Tantmateix, en alguns casos la distància entre línies no només depenia del camp magnètic sinó també de la línia espectral considerada. Aquest efecte es coneix com l'**efecte Zeeman anòmal**. Aquest efecte no es va poder explicar correctament fins que no va sorgir la regla de Wilson-Sommerfeld.

Aplicant aquestes regles a l'àtom d'hidrogen, obtenim

$$E_{n,n_\varphi} = -\frac{1}{2}\mu(Z\alpha c)^2 \frac{1}{n^2} - \frac{eB}{2m_e c} \hbar n_\varphi \quad (1.41)$$

amb $m_e = \frac{0.511 \text{ eV}}{c^2}$ com la massa de l'electró i definint n_φ com el **número quàntic magnètic**.

9

Més endavant veurem que això és cert per a tots els fermions.

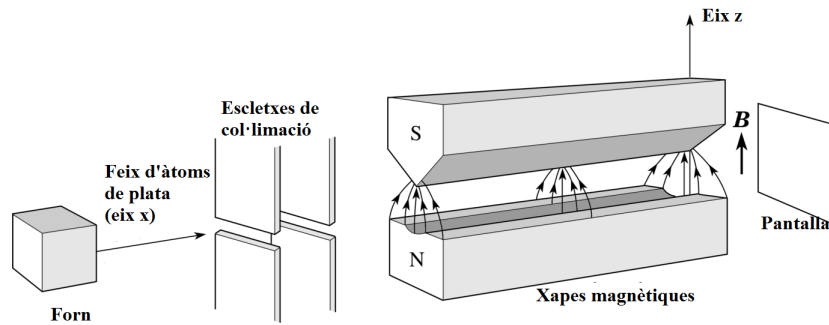


Figura 1.11: Esquema del muntatge experimental per a realitzar l'experiment de Stern-Gerlach

1.3.2 Experiment de Stern-Gerlach: Espí de l'electró.

Malgrat l'efecte Zeeman demostra de forma indirecta l'existència d'una quantificació espacial, Stern-Gerlach¹⁰, al 1922, van aconseguir experimentalment mostrar directament la realitat d'aquesta quantificació a partir del muntatge presentat a la Figura 1.11

L'experiment es basava en un feix de llum col·limat d'àtoms de Plata, evaporant aquest metall en un forn. Aquest feix en la direcció en l'eix de les x , entra en un recipient pràcticament al buit que el sometem a un camp magnètic \vec{B} no homogeni en la direcció de l'eix z amb un gradient gran en aquesta direcció. Els àtoms de plata són paramagnètics, per tant, tenen un moment magnètic romanent $\vec{\mu}$. Aleshores, en un camp magnètic, el centre de masses de l'àtom està sotmès a la força $\vec{F} = \vec{\nabla} (\vec{B} \cdot \vec{\mu})$, dirigida al llarg de l'eix z i de valor $\mu_z \frac{\partial \vec{B}}{\partial z}$. Si l és la longitud travessada pel feix sota l'acció del camp magnètic i K l'energia cinètica dels àtoms, un àtom s'haurà desviat lleugerament de la direcció x un angle $\theta = \left(\frac{\mu_z l}{2K} \right) \frac{\partial \vec{B}}{\partial z}$, essent la deflexió del feix proporcional a μ_z . Si μ_z pogués prendre qualsevol valor en l'interval $[-\mu, \mu]$, els impactes dels àtoms sobre una pantalla, després de passar pel camp magnètic, formarien una taca allargada en la direcció de les z . No obstant això, en l'experiment observen dues taques que coincideixen amb els extrems superior i inferior del que se espera clàssicament. Aleshores, com la teoria de la susceptibilitat magnètica de Langevin estableix que el moment magnètic romanent ha de ser proporcional al moment angular, es mostra que la projecció del moment angular sobre l'eix de

¹⁰D'aquest experiment parlarem més endavant, en el Tema 3. Postulats de la Mecànica Quàntica.

TAULA PERIÒDICA DELS ELEMENTS

The table includes the following information for each element:

- Nombre atòmic (Atomic Number)
- Símbol (Symbol)
- Nom (Name)
- Pes atòmic (Atomic Weight)
- Estat d'oxidació (Oxidation State)
- Estructura electrònica (Electronic Structure)
- Electronegativitat (Electronegativity)
- Potencial d'ionització (eV) (Ionization Potential)
- Densitat (g/cm³) (Density)
- Punt d'ebullició (°C) (Boiling Point)
- Punt de fusió (°C) (Melting Point)

Legend for states of matter at 20°C:

- Sòlids (Solids)
- Líquids (Liquids)
- Gasos (Gases)
- Sintètics (Synthetic)

Footnote: * Valors entre parèntesis referits a l'isòtop més estable. ** Els valors dels elements gasosos corresponen al líquid a la temperatura d'ebullició.

Figura 1.12: Taula periòdica dels elements.

les z està quantitzada, per tant, μ_z també està quantitzada.

Ara bé, si el moment angular fos un múltiple sencer n_θ de \hbar , tal i com indiquen les regles de quantificació de Wilson-Sommerfeld, sempre apareixeria un nombre imparell de franges i mai un nombre parell com en el cas de plata. Aquesta contradicció només pot ser superada mitjançant la introducció del concepte de l'espín.

1.3.3 La Taula periòdica

L'especificació dels nombres quàntics¹¹ principal i orbital per a cada electró en un àtom s'anomena **configuració electrònica**. Aquesta configuració electrònica dels àtoms es regeix pel principi d'exclusió de Pauli, i mitjançant el principi d'exclusió i les restriccions dels nombres quàntics, podem entendre fonamentalment l'estructura de la taula periòdica. Com en la formació dels àtoms més pesats van agregant-se nous electrons, aquests es disposen en aquells estats que tenen l'energia total més baixa compatible amb el principi d'exclusió de Pauli.

Així doncs, Bohr va endevinar que existia una relació directe entre les propietats

¹¹ Aquests nombres quàntics ara expressats com n_i , els presentarem més endavant, al Tema 5. Mecànica Ondulatoria en tres dimensions; com a valors de n , l , m .

químiques de diferents àtoms i el nombre d'electrons de valència (electrons en l'últim estat ocupat). D'aquesta manera, Bohr va donar una explicació microscòpica de la Taula Periòdica (realitzada per Mendeléeu (1890): El Liti (Li) es comporta com l'hidrogen, els gasos nobles tenen totes les capes plenes, és a dir, són inerts, l'Argó (Ar) és bàsicament estable i inert, etc.

Pels físics de l'època, la part matemàtica del model de Bohr tenia molt sentit, però els postulats els hi semblaven arbitraris i sense fonament. La quantització del moment angular es va veure amb les restriccions de Wilson-Sommerfeld, però per què els electrons només poden emetre quan salten de nivells energètics? Bohr confiava en el seu model i comptava amb el recolzament de les dades experimentals; però va ser Louis De Broglie qui va afegir, al model de Bohr, un toc més explicatiu al model.

1.4 Longitud d'ona de De Broglie

Al voltant de 1923, De Broglie va proposar que no només la llum, sinó també les partícules amb massa, tenien una ona associada amb longitud d'ona inversament proporcional al moment, tal que

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (1.42)$$

Aquesta expressió té una demostració directa per a la quantització del moment angular pel model de Bohr. Si tenim una òrbita circular de radi r :

$$n\lambda = 2\pi r \Rightarrow \frac{nh}{mv} = 2\pi r \Rightarrow L = mrv = n\frac{h}{2\pi} = n\hbar$$

A la seva tesis va suggerir que es podrien observar patrons d'interferència o difracció amb electrons enviant-los a un cristall. Aquest fet es comprovà experimentalment l'any 1927, de la mà de Davison, Germer i G.P. Thomson. Així doncs, els electrons, com els fotons, responen a una cosa o a una altra, és a dir, es comporten com ones o com partícules, segons el tipus de pregunta que els hi fem. Aquest punt és una altra confirmació de la naturalesa de **dualitat ona-corpúscle**.

Així doncs, presentem els darrers experiments físics d'aquesta introducció his-

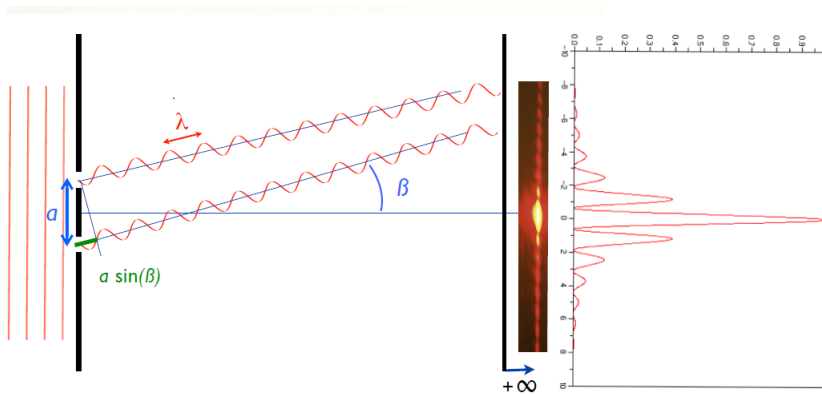


Figura 1.13: Esquema de l'experiment de la Doble escletxa de Young (1801)

tòrica, relacionats amb la llum en els anys pre-quàntics; i en partícules en el procés de la formulació de la mecànica quàntica actual (Mecànica quàntica antiga o vella).

1.4.1 Experiment de la doble escletxa

Originalment, l'experiment de la doble escletxa el va realitzar Young al 1801, amb l'objectiu de demostrar el caràcter ondulatori de la llum. A *grosso modo*¹², presentem l'experiment de Young amb un esquema del que succeeix i el patró d'intensitat que es pot veure a la Figura 1.13.

Així doncs, obtenim una condició per màxims d'intensitat de

$$a \sin(\beta) = n\lambda \quad (1.43)$$

Aquest antic experiment però, només considerava el caràcter ondulatori de la llum, però la hipòtesis de de Broglie presentava que aquest comportament, el podien tenir també partícules amb massa.

La prova elemental que va demostrar l'existència de les propietats ondulatories de partícules amb massa (els electrons en primer lloc), va ser en una part, l'observació de la interferència i la difracció dels electrons (Experiment de Davisson i Germer i Experiment de Thomson).

¹²Aquest experiment es pot veure en més detall a les notes d'Òptica.

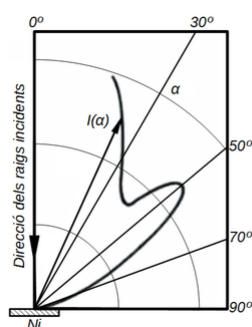


Figura 1.14: Intensitat dels electrons difractats per a un voltatge de 54 V i llançats perpendicularment contra el pla cristal·logràfic (Níquel) respecte l'angle de difracció en coordenades polars.

1.4.1.1 Experiment de Davisson i Germer

Al 1927, C. J. Davisson i L. H. Germer, van determinar aquest caràcter ondulatori de forma accidental quan estudiaven la dispersió dels electrons en un blanc de níquel. Després d'escalfar el blanc per eliminar el recobriment d'òxid que s'havia acumulat en la interrupció accidental del sistema de buit, van observar que la intensitat dels electrons dispersats expressada en funció de l'angle de dispersió $I(\alpha)$, mostrava màxims i mínims. El seu objectiu havia cristal·litzat i per accident havien observat la difracció dels electrons. Aleshores, van preparar un objectiu compost per un monocristall de níquel per estudiar aquest fenomen. Els electrons procedents d'un canó d'electrons es dirigeixen cap el cristall i es detecten sota un cert angle α que es pot variar a voluntat. A la Figura 1.14 es mostra un diagrama típic observat, amb un pic de màxima dispersió per a un angle de 50° .

Aquest angle corresponent a la màxima intensitat de la dispersió de les ones per un cristall depèn de la longitud d'ona i de la separació dels àtoms en el cristall. Aleshores, coneixent l'espaiat dels àtoms del cristall utilitzat, es podia determinar la longitud d'ona que produeix aquest màxim, obtenint el resultat que a partir de l'equació 1.42, predeia De Broglie al considerar l'energia dels electrons que estaven utilitzant. A més a més, van determinar que variant l'energia dels electrons incidents, es podia modificar les longituds d'ona dels electrons i produir màxims i mínims en les diferents posicions dels diagrames de difracció. En tots els casos, la longitud d'ona venia determinada per l'expressió 1.42.

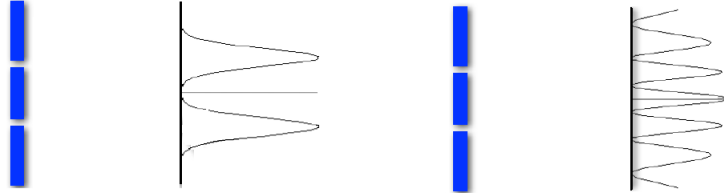


Figura 1.15: Patró d'interferència produït per un feix de partícules de massa m . Si el considerem com un corpuscle (esquerra) **INCORRECTE**. Comportament ondulatori de les partícules (dreta).

1.4.1.2 Experiment de Thomson

Una altra prova de la naturalesa ondulatoria dels electrons va ser la que va proporcionar G. P. Thomson, també al 1927. Thomson va observar que la difracció dels electrons en la transmissió a través de fines capes de metall, al estar formades per cristalls ínfims col·locats a l'atzar, resulta un patró de difracció definit per a cada tipus de material. Per calcular la longitud d'ona associada a cada material, s'utilitza la fórmula de Bragg

$$2d \sin(\alpha) = n\lambda \quad (1.44)$$

obtenint que els valors són els mateixos que els que ens venen descrits per la fórmula de de Broglie.

Així doncs, en primer lloc, si realitzéssim l'experiment de la doble escletxa amb partícules amb massa, el que ens pensàvem que passaria és, que en la pantalla, al ser partícules, ens presentaria un patró d'interferència amb dos pics, corresponents a les dues escletxes tal i com es pot veure a la Figura 1.15 (esquerra); però el que realment s'observa, és que les partícules tenen un caràcter ondulatori, presentant-nos en la pantalla un patró d'interferència com el que ens presentava la llum (Figura 1.15 (dreta)).

Des de les hores fins a dia d'avui s'ha realitzat l'experiment de la doble escletxa, no només amb llum, sinó també amb partícules amb massa. En la realització de l'experiment, s'han trobat les següents interpretacions:

1. Es pot disminuir el flux de les partícules que arriba a les esclatxes fins que una sola partícula arriba a cada instant i el patró d'interferència continua apareixent. D'aquesta manera, el caràcter ondulatori es pot demostrar per un sol electró, àtom o molècula; tenint que la partícula "passa" per les dues esclatxes a la vegada i, per tant, una partícula (ona de matèria) interfereix amb ella mateixa.
2. La longitud d'ona de matèria ve determinada pel moment lineal de la partícula a partir de la relació de De Broglie (expressió 1.42), no per la grandària de la partícula.
3. Si esbrinem per quina esclatxa passa la partícula, el patró d'interferència desapareix comportant-se com un corpuscle. En aquest cas observariem un patró de difracció com el de la Figura 1.15 (esquerra), no podent veure simultàniament el caràcter ona/corpuscle de la partícula.
4. Conseqüentment, no ens és possible determinar la posició de la partícula, és a dir, l'esclatxa, sense modificar el patró d'interferència. Per tant, el procés de mesura és crucial a la quàntica:
 - És invasiu: Els estats abans i després de la mesura són completament diferents.
 - Dóna resultats aleatòris: La Mecànica Quàntica només pot donar les probabilitats.

Finalment, de Broglie, adoptant la seva hipòtesis va trobar una explicació a la quantització del moment angular presentat per Bohr. Quan un electró es mou al voltant d'un àtom, la seva ona associada és estacionària, ja que si no fós així, l'efecte total de múltiples voltes es cancel·laria. Si relacionem la longitud d'ona de de Broglie amb $n\lambda = 2\pi$; obtenim directament la quantització del moment angular, explicant-nos a més a més, el factor de 2π .

Tot i així, aquesta interpretació de les òrbites de Bohr en termes d'ones estacionàries va resultar ser incorrecte, però el comportament ondulatori d'objectes amb massa s'ha demostrat experimentalment i la relació entre el moment lineal i la longitud d'ona segueix essent vàlida.

1.5 Gedanken-Experiment

Per finalitzar aquest primer capítol, presentarem alguns dels gedanken experiments (experiments mentals) que es van plantejar a l'època a causa dels «dilemes» que va presentar l'inici de la teoria quàntica.

1.5.1 El Gat de Schrödinger

Començarem amb un dels experiments mentals més famosos de la Mecànica Quàntica: El Gat de Schrödinger. Aquest experiment el va publicar el físic **ERWIN SCHRÖDINGER** per tal d'il·lustrar la complexitat de traduir les conseqüències d'esdeveniments subatòmics a sistemes macroscòpics.

L'experiment consisteix en posar un gat viu dins d'una caixa d'acer tancada i opaca, juntament amb un comptador Geiger i una certa quantitat d'una substància radioactiva que ens assegura que al cap d'una hora, hi haurà un 50% de probabilitats que com a mínim un dels àtoms es desintegri i un 50% de que no. Si es desintegra, el comptador Geiger acciona un mecanisme que trenca un flascó d'àcid cianhídric que matarà el gat. En aquest escenari, tant el gat com la partícula depenen d'un sistema regit per les lleis de la Mecànica Quàntica. Seguint el principi d'incertesa, mentre no obrim la caixa, el gat és viu i alhora mort.

El que succeeix és que estem (l'entorn) mirant al gat continuament preguntant-li si és viu o mort a la vegada. Si observem dins la caixa al cap d'una hora, l'estat del sistema canvia al mirar-lo (mesurar-lo). Aleshores es produeix un col·lapse quàntic, tenint que estarà viu amb probabilitat $1/2$ i mort amb probabilitat $1/2$. Tenim diferents interpretacions que s'han presentat al llarg dels anys:

- Seguint la interpretació de Copenhaguen, en el moment en què s'obre la caixa, la sola acció d'observar modifica l'estat del sistema, tal que ara s'observa un gat viu o mort. Aquest col·lapse de la funció d'ona és irreversible i inevitable en un procés de mesura i depèn de la propietat observada. És una aproximació pragmàtica al problema, que considera el col·lapse com una realitat física sense justificar-ho completament. El postulat IV de la Mecànica Quàntica expressa com evoluciona l'estat quàntic després d'un procés irreversible de la mesura¹³. És a dir, si després d'observar, tornem a preguntar si és viu o mort, em dirà amb probabilitat 1 l'estat en que es trobava en la primera vegada que l'observem.

¹³Tots aquests conceptes els veurem més endavant

- La interpretació dels molts mons, formulada per Hugh Everett al 1957, el procés de mesura suposa una ramificació en l'evolució temporal de la funció d'ona. El gat és viu i mort alhora, però en branques diferents de l'univers: Totes dues són reals, però incapaces d'interactuar entre si a causa de la descoherència quàntica.
- Finalment, la interpretació del col·lapse objectiu, la superposició d'estats es destrueix malgrat que no es produeixi observació, diferint les teories sobre quina és la magnitud física que provoca la destrucció (temps, gravitació, temperatures, termes no lineals en l'observable corresponent). Aquesta destrucció és el que evita les branques que apareixen en la teoria dels molts mons. La paraula «objectiu» procedeix del fet que, en aquesta interpretació, tant la funció d'ona com el seu col·lapse són «reals», en el sentit ontològic. En la interpretació dels molts mons, el col·lapse no és objectiu i en la de Copenhaguen és una hipòtesi *ad hoc*.

1.5.2 Microscopi de Heisenberg

En l'experiment mental del microscopi de Heisenberg, un fotó incideix sobre un electró i després arriba al microscopi, però per detectar la posició de l'electró amb molta precisió, fa falta un fotó amb molta energia: un fotó de radiació gamma. Quan aquest fotó molt energètic xoca amb l'electró, l'envia disparat cap a una direcció determinada, independentment de la velocitat que tingués abans.

Si fem un raonament més expressiu, d'òptica sabem que el poder separador d'un microscopi és¹⁴

$$\Delta x \approx \frac{\lambda}{\sin(\theta)} \quad (1.45)$$

essent θ l'angle que es forma entre l'eix òptic de la lent del microscopi i el feix radial que focalitza en l'electró.

Per altra banda, de l'efecte Compton, l'electró adquireix un moment lineal

$$\pm \Delta p_x \simeq \pm \frac{h}{\lambda} \sin(\theta) \quad (1.46)$$

¹⁴Es pot consultar a les notes d'Òptica

Aleshores, relacionant els dos termes, obtenim

$$\Delta p_x \Delta x \approx h \quad (1.47)$$

Aquesta expressió ens sortirà més endavant, amb una demostració més estricta i de forma matemàtica, amb consideracions totalment quàntiques i no semi-clàssiques; arribant al **PRINCIPI D'INDETERMINACIÓ DE HEISENBERG** (1927):

$$\Delta p_x \Delta x \geq \frac{\hbar}{2} \quad (1.48)$$

1.5.3 Bombes Elitzur-Vaidman. Interferòmetre de Mach-Zehnder

El darrer experiment mental que presentem és el de les bombes d'Elitzur-Vaidman. Aquest experiment el van proposar al 1993 Avshalom Elitzur i Lev Vaidman i va ser construït i provat amb èxit un detector de bombes real l'any següent. Per realitzar-lo s'utilitza un interferòmetre de Mach-Zehnder per a determinar si ha tingut lloc certa mesura.

El problema consisteix en considerar un conjunt de bombes, entre les quals n'hi ha de falses i de reals. Suposem que aquestes bombes tenen una característica especial: Les bombes reals tenen un sensor accionat per fotons que farà detonar la bomba quan s'absorbeixi un fotó i les falses no tenen el sensor, per tant, no explotaran mai i deixaran passar el fotó sense interferir amb ell de cap manera. Per tant, el problema esdevé com detectar les bombes vertaderes sense haver de detonar-les. Si fem interaccionar un fotó amb cada bomba, les reals explotaran i les falses romandran intactes; d'aquesta manera podrem saber quines són quines però això faria detonar totes les bombes reals.

La solució a aquest problema es troba en l'observació del diferent comportament dels fotons depenent de si tenim una bomba o una altra, la qual cosa ens permetrà distingir un determinat percentatge de bombes reals. Aleshores, l'experiment es realitzarà amb un interferòmetre de Mach-Zehnder i una font de llum que emet fotons d'un en un (A la Figura 1.16 es mostra un esquema del muntatge experimental i d'aquest interferòmetre).

Quan un fotó emès per la font de llum arriba a un semimirall, té la mateixa

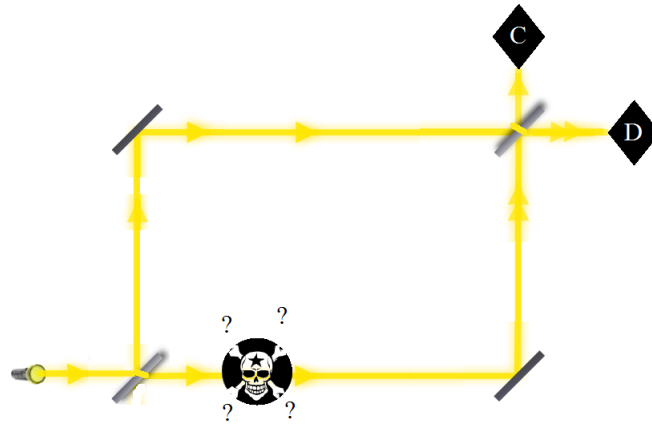


Figura 1.16: Diagrama del detector de bombes.

probabilitat (50%) de passar a través com de ser-ne reflectit. Si col·loquem una bomba que s'interposi en un dels camins del fotó i aquesta és falsa, el fotó passarà a través d'ella sense ser alterat. Quan l'estat d'un foto és alterat de manera no determinista, com quan interacciona amb un semimirall, tindrem una superposició quàntica. És a dir, el fotó estarà en els dos possibles estats i podrà interferir amb si mateix. Aquest fenomen continuarà fins que no hi hagi res que interaccioni amb ell, cosa que produirà el col·lapse de la funció d'ona i el retorn del fotó a un estat determinista.

En emetre un fotó, l'«ona de probabilitat» del fotó travessarà alhora el semimirall (camí inferior) i es reflectirà (camí superior). Depenent de si la bomba és real o falsa, succeiran coses diferents. Si la bomba és falsa, no absorbirà el fotó i l'ona continuarà per l'itinerari inferior dins al segon semimirall, on es trobarà amb l'ona superior i es produirà una auto-interferència. Aquesta interferència serà constructiva al llarg de la trajectòria horitzontal que va a parar al detector de fotons D i serà destructiva al llarg de la trajectòria vertical que surt cap al detector C. Per tant, el D observarà un fotó i el C no. Si la bomba és real, tindrem en el trajecte un observador (detector) que produirà un col·lapse de la funció d'ona, aleshores el fotó haurà de trobar-se o bé en l'itinerari inferior o bé al superior (amb 50% de probabilitat d'un o altre); però en ambdós casos, tal i com succeïa abans. Si el fotó es troba al itinerari inferior, com la bomba és real, el fotó serà absorbit i la bomba explotará i si es troba en el superior, no interaccionarà, arribant així fins al segon semimirall. D'aquesta manera, com el fotó no haurà pogut passar pel camí inferior, no hi haurà cap mena d'interferència. Ara el fotó podrà o bé travessar el semimirall cap a D o bé ser reflectit cap a C, així, un dels dos detectors detectarà la presència del fotó. Si és el C qui el

detecta, podem afirmar que la bomba és real i per tant hi ha un observador (bomba) al camí inferior; ja que si fos falsa, s'hagués produït interferència destructiva impedit que el fotó fós detectat per C.

Amb aquest procés, el 25% de les bombes reals poden ser identificades sense ser destruïdes, mentre que el 50% de les bombes reals es destrueixen i el 25% restant queden sense identificar. Si repetim el procés amb les bombes reals sense identificar, el percentatge de bombes reals detectades sense ser destruïdes s'acosta al 33% de la població inicial de bombes reals.

Tornant amb el cas del Gat de Schrödinger, però relacionat amb aquest experiment, ho podem entendre d'una forma conceptual a través de la interpretació d'universos paral·lels de Hugh Everett. La superposició d'estats és anàloga a tenir universos paral·lels per a cada un dels estats del fotó. Aleshores, quan un fotó es troba amb un semimirall, en un dels universos el travessa mentre que en un altre es reflecteix. Aquests dos universos estan completament separats excepte per la partícula en superposició. El fotó que passa a través del mirall en un univers pot interaccionar amb el fotó reflectit en ell en l'altre univers i per tant, els fotons continuaran interaccionant entre ells fins que un observador d'un dels universos mesuri l'estat d'un dels fotons.

Així doncs, fins aquí s'acaba el que s'anomena la mecànica quàntica antiga (o vella), exceptuant alguns dels Gedankel-experiments que hem explicat. Aquesta teoria es va derivar de manera que modificaven elements conflictius de la Mecànica Clàssica a mesura que anaven apareixent. Amb això, hi van haver algunes idees que no van estar del tot encertades, com que no determina el temps de les transicions electròniques o la intensitat de les línies espectrals, l'extensió de Wilson-Sommerfeld només és vàlida en sistemes periòdics, però molts dels sistemes físics no ho són, el model de Bohr erra per àtoms multieletrònics o la interpretació de de Broglie, que no sempre és possible. No obstant això, també hi va haver moltes idees que si ho van estar, com la fórmula de Balmer, i en efecte l'espectre de l'hidrogen i similars, números quàntics i regles de selecció, l'explicació de la taula periòdica, el principi d'exclusió de Pauli, la relació entre la longitud d'ona i el moment (longitud d'ona de de Broglie), etc.

Però a partir d'aquí, cap al 1925, es comença a gestar la Mecànica Quàntica que coneixem gràcies a Dirac, amb una formulació algebraica; Heisenberg, Born i Jordan, amb la Mecànica Matricial, Schrödinger, que al tenir que partícules amb massa es comporten també com a ones va formular la Mecànica Ondulatòria i Born, jugant un paper clau en la interpretació de la funció d'ona com una amplitud de probabilitat .

Així doncs, ens acomiadem de la Mecànica Quàntica antiga per deixar pas a la Mecànica Quàntica «nova»; però abans realitzarem una parada al següent tema per presentar una base matemàtica i un espai matemàtic adequat, per poder assolir tots els conceptes que ens presenta aquesta Física tan fascinant que l'hem descobert des de fa relativament poc.

Part II

Base matemàtica i Postulats

En aquest segon bloc de les notes de Mecànica Quàntica, presentarem les eines matemàtiques que necessitarem per entendre tota la formulació de la teoria quàntica. Treballarem en un espai de HILBERT, pel què tindrem en compte la formulació del conjunt dels complexos. Aquí observarem el significat dels *bras* i els *kets* i totes les propietats que comporta aquesta notació vectorial (i per tant, matricial) dels sistemes.

Definirem que són els observables i determinarem perquè és important tenir en compte amb quin d'aquests observables es mesura un estat quàntic, doncs dependent de com l'observem es comportarà d'una manera a una altra.

És important tenir un coneixement previ de l'àlgebra lineal, doncs qualsevol operació que realitzem serà a partir d'una notació en matrius i en espais. De totes maneres, presentarem nocions bàsiques d'aquesta branca de la matemàtica per a què els conceptes formals d'operacions que veurem al llarg de totes les notes no vinguin 'caiguts del cel'.

Capítol 2

Formulisme matemàtic de la Mecànica Quàntica

Com hem comentat, els objectes matemàtics bàsics que utilitzarem seran els *bras i kets*, que al cap i a la fi seran valors i vectors d'estat i els observables, que es correspondran a unes operacions lineals que ens transformaran l'estat quàntic del nostre sistema. Utilitzarem el formulisme de DIRAC per poder facilitar els càlculs, doncs aquest és equivalent al formulisme de HEISENBERG, amb el que treballa amb matrius; o bé al formulisme de funcions d'ona de SCHRÖDINGER. Així doncs, anem a començar amb els conceptes més bàsics dels elements matemàtics que necessitem.

2.1 Bras i kets

Nosaltres treballarem sobre un espai vectorial o un espai de HILBERT \mathcal{H} , doncs els elements bàsics d'aquest espai són els vectors *kets*, representats matemàticament com $|\varphi\rangle$. Definim correctament aquest espai amb les seves propietats matemàtiques:

1. L'espai de HILBERT és un espai vectorial sobre el cos dels nombres complexos \mathbb{C} .
- Un cos és un anell commutatiu $(F, *, +)$ tal que els elements neutres de la suma i la multiplicació no són iguals i tots els elements llevat el zero tenen invers.

Els nombres complexes¹ els podem expressar com $z = a + ib = re^{i\varphi}$. El

¹Ja varem veure una breu introducció als nombres complexes a les notes d'Òptica

mòdul de z ens ve definit com $|z| \equiv \sqrt{zz^*} = r$, on hem introduït el concepte de z^* corresponent al complex conjugat de z . El complex conjugat d'un nombre complex $z = a + ib = re^{i\varphi}$ ve definit com $z^* = a - ib = re^{-i\varphi}$.

Com bé sabem, el cos dels nombres reals és un subcòs del cos dels nombres complexos, és a dir, el conjunt dels reals està contingut en el dels complexos $\mathbb{R} \subset \mathbb{C}$. Aleshores, un nombre complex z com el que hem definit abans, està compostat per una part real i una altra imaginària, de tal manera que z serà real si $b = 0 \leftrightarrow \varphi = 0, \pi$. Malgrat sembli una cosa molt evident, això és de vital importància, doncs els nombres reals ens calen per expressar probabilitats, resultats de mesures,...

- Un espai vectorial V sobre el cos F és un conjunt que respecte la suma vectorial ($|u\rangle + |v\rangle$) i el producte respecte un escalar ($a \cdot |v\rangle = a |v\rangle$) amb $|u\rangle, |v\rangle \in V$; $a \in F$ satisfà les següents operacions:

- (a) $|u\rangle + |v\rangle \in V$
- (b) Propietat associativa: $|u\rangle + (|v\rangle + |w\rangle) = (|u\rangle + |v\rangle) + |w\rangle$
- (c) Propietat commutativa: $|u\rangle + |v\rangle = |v\rangle + |u\rangle$
- (d) Existeix vector nul 0 : $|v\rangle + 0 = 0 + |v\rangle = |v\rangle \forall |v\rangle \in V$
- (e) Existeix invers respecte la suma: $|v\rangle + (-|v\rangle) = 0$; $\forall |v\rangle \in V$
- (f) Pels escalars $a, b \in F$: $a \cdot (b \cdot |v\rangle) = (a \cdot b) \cdot |v\rangle$; $1 |v\rangle = |v\rangle$; $a \cdot (|u\rangle + |v\rangle) = a \cdot |u\rangle + a \cdot |v\rangle$; $(a + b) \cdot |v\rangle = a \cdot |v\rangle + b \cdot |v\rangle$

2. Està dotat d'un producte intern (o escalar): Una funció $f(|\psi\rangle, |\phi\rangle)$ que denotarem com el «Bracket» $\langle \psi | \phi \rangle$ i aquesta assigna un número complex a tota parella de vectors de l'espai i que compleix les propietats següents:

- (a) Linealitat: $\langle \phi | (a |\psi_1\rangle + b |\psi_2\rangle) = a \langle \phi | \psi_1\rangle + b \langle \phi | \psi_2\rangle$
- (b) Positivitat: $\langle \psi | \psi \rangle > 0$
- (c) Hermiticitat $\langle \psi | \phi \rangle = \langle \phi | \psi \rangle^*$

3. Complet en la norma $\| |\psi\rangle \| = \sqrt{\langle \psi | \psi \rangle}$. Aquest és un punt rellevant en espais de dimensió finita que no veurem fins més endavant. Per tant, a partir d'aquí podem deduir que un espai vectorial \mathcal{H} és complet si i només si tota successió de Cauchy convergeix a \mathcal{H} .²

A més a més, un espai de Hilbert pot ser separable i ho serà quan admeti

²Una successió de Cauchy és un conjunt d'elements $\{|x_n\rangle\}$ que compleix que $\forall \epsilon > 0 \exists M(\epsilon)$ tal que $\| |x_n\rangle - |x_m\rangle \| < \epsilon$; $\forall n, m > M(\epsilon)$.

una base hilbertiana. Una **base hilbertiana** és un sistema de vectors que construeix una base de l'espai de Hilbert essent ortonormal, total i numerable.

Aquestes propietats no són gens fortuïtes, doncs ens descriuen propietats tan fonamentals de la mecànica quàntica com ara el principi de superposició. Si considerem $|\psi\rangle, |\varphi\rangle \in \mathcal{H}$ com estats possibles i $\alpha, \beta \in \mathbb{C}$, aleshores podem construir un nou estat (vector en l'espai de Hilbert) realitzant una combinació lineal entre aquests que pertanyen a l'espai de Hilbert, tal que $|\phi\rangle = \alpha|\psi\rangle + \beta|\varphi\rangle \in \mathcal{H}$; tenint així una superposició de dos estats.

La dimensió de l'espai vectorial pot ser finita, infinita numerable o infinita no numerable. En el segon cas, és fàcil extrapolar al cas finit i en el darrer, són els espais de Hilbert pròpiament dits. En principi però, la nostra suposició serà considerar que treballem sobre un espai de Hilbert finit, de dimensió N ; encara que la major part que veurem també serà vàlid, amb alguns matisos, per casos de dimensió infinita.

Finalment, definim una base ortogonal de l'espai com $\{|e_j\rangle_{j=1}^N\}$ i que té les següents propietats:

i) $\{|e_i\rangle\}$ són linealment independents.

ii) $\forall |\psi\rangle \in \mathcal{H}, \exists \alpha_i \in \mathbb{C} \mid |\psi\rangle = \sum_{i=1}^N \alpha_i |e_i\rangle$

iii) Tenen la propietat d'ortogonalitat $\langle e_i | e_j \rangle = \delta_{ij}, \forall i, j$

Així doncs, un ket $|\psi\rangle$ es pot representar com un vector columna, tal que

$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \alpha_N \end{pmatrix} \quad (2.1)$$

on els coeficients $\alpha_i \in \mathbb{C}$. Una representació equivalent per expressar el ket és la presentada a la definició de base ortogonal, a la propietat ii): $|\psi\rangle = \sum_{i=1}^N \alpha_i |e_i\rangle$.

De la mateixa manera, definim el dual o l'adjunt d'un ket que és un *bra* $\langle\psi|$,

essent un element de l'espai dual \mathcal{H}^* i és representa com un vector fila

$$\langle \psi | = \left(\alpha_1^*, \alpha_2^*, \dots, \alpha_N^* \right) \quad (2.2)$$

Que, tal i com el ket, el podem escriure com $\langle \psi | = \sum_{i=1}^N \alpha_i^* \langle e_i |$, o bé també com $\langle \psi | = (|\psi\rangle)^\dagger$ ³.

Per acabar amb aquesta breu notació i per acabar de donar una petita pinzellada a l'espai de Hilbert, definirem uns petits conceptes que necessitarem per més endavant també⁴.

Així doncs, definim l^2 com l'espai de les successions numèriques de quadrat absolutament sumable, tal que

$$l^2 = \left\{ (\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_k, \dots); \lambda_k \in \mathbb{C}, \sum_{k=1}^{\infty} |\lambda_k|^2 < \infty \right\}$$

Aleshores, l^2 és **isomorf** a $\mathcal{L}_{[a,b]}^2$, tal que definim $\mathcal{L}_{[a,b]}^2$ com l'espai de les funcions complexes de variable real de quadrat absolutament sumable a l'interval $[a, b]$:

$$\int_{a(\mathcal{L})}^b |f(x)|^2 dx \in \mathbb{R} \quad (2.3)$$

Quan diem que sigui de quadrat absolutament sumable, ho diem en el sentit de la integral de Lebesgue. Aquesta integral la podem definir com: «Donada una funció f direm que és integrable de Lebesgue a l'interval $[a, b]$ si existeix $\tilde{f} \cong f$ (iguals $\forall x \in [a, b]$ excepte, com a molt, un número infinit numerable de punts tal que \tilde{f} és integrable Riemann en aquest interval tal que

$$\int_{a(\mathcal{L})}^b f(x) dx = \int_{a(\mathfrak{R})}^b \tilde{f}(x) dx \quad (2.4)$$

Finalment, tornant al penúltim punt en el què definíem els bras i els kets, ens centrarem a definir el producte intern i extern.

³Aquesta notació de la «daga †» la presentarem i definirem unes seccions més endavant.

⁴Concretament en el Tema 4. Mecànica Ondulatoria (o de Schrödinger) Unidimensional, en la secció de Postulats i eines bàsiques.

2.2 Producte intern i producte extern

Donats dos vectors $|\psi\rangle$ i $|\phi\rangle$, que segons l'equació 2.1, tenim

$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \alpha_N \end{pmatrix}; |\phi\rangle = \begin{pmatrix} \beta_1 \\ \beta_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \beta_N \end{pmatrix} \quad (2.5)$$

escriurem el seu **producte intern** (o producte escalar) com un bracket, tal que

$$\langle\psi|\phi\rangle = \left(\alpha_1^*, \alpha_2^*, \cdot \cdot \cdot, \alpha_N^* \right) \begin{pmatrix} \beta_1 \\ \beta_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \beta_N \end{pmatrix} = \sum_{i=1}^N \alpha_i^* \beta_i \in \mathbb{C} \quad (2.6)$$

Com bé hem vist en les propietats del nostre espai vectorial, en el producte intern (punt 2) tenim la propietat de positivitat i en el punt 3 definim la norma. Així doncs, la norma serà positiva $\| |\psi\rangle \| = \sqrt{\langle\psi|\psi\rangle} = \sum_i^N |\alpha_i|^2 > 0$, amb la excepció del vector nul que té norma zero. Aleshores, direm que $|\psi\rangle$ està **normalitzat** si $\langle\psi|\psi\rangle = 1$ i que dos vectors són **ortogonals** si $\langle\psi|\psi\rangle = 0$. A més a més, cal remarcar que el producte intern és independent de la base escollida per representar els vectors.

Tantmateix, definim el **producte extern** (o didàctic) com

$$|\psi\rangle\langle\phi| = \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \alpha_N \end{pmatrix} \left(\beta_1^*, \cdot \cdot \cdot, \beta_N^* \right) = \begin{pmatrix} \alpha_1\beta_1^* & \cdot & \cdot & \cdot & \alpha_1\beta_N^* \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \alpha_N\beta_1^* & \cdot & \cdot & \cdot & \alpha_N\beta_N^* \end{pmatrix} \quad (2.7)$$

que com ja veurem més endavant, a vegades és convenient expressar les operacions lineals com a combinació lineal de productes externs. Així doncs, estudiarem els Operadors lineals i definirem dos operacions importants en l'avaluació de dos sistemes i que utilitzarem molt en la Mecànica Matricial.

2.3 Operadors lineals

Un operador lineal \hat{A} és un operador que donada una base, es pot escriure com una matriu

$$\hat{A} = \begin{pmatrix} A_{11} & \cdot & \cdot & \cdot & A_{1N} \\ \cdot & \cdot & & & \cdot \\ \cdot & & \cdot & & \cdot \\ \cdot & & & \cdot & \cdot \\ A_{N1} & \cdot & \cdot & \cdot & A_{NN} \end{pmatrix} = [A_{ij}] \quad (2.8)$$

i té la funció de transformar-nos vectors en vectors, de tal manera que per a tots $a, b \in \mathbb{C}$ i tots $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle \in \mathcal{H}$ es compleix

$$\hat{A}(a|\psi_1\rangle + b|\psi_2\rangle) = a\hat{A}|\psi_1\rangle + b\hat{A}|\psi_2\rangle \quad (2.9)$$

Si escollim la base ortonormal $\{|e_j\rangle_{i=1}^N\}$, podem escriure l'operador lineal de la forma de descomposició espectral tal que

$$\hat{A} = \sum_{i,j=1}^N A_{ij} |e_i\rangle \langle e_j| \quad (2.10)$$

on podem observar que els elements de matriu venen determinats per $A_{ij} = \langle e_i | \hat{A} | e_j \rangle$; és a dir, que un operador queda totalment descrit si s'especifica la seva acció sobre tots els elements d'una base.

Fins ara, hem observat com actua un operador sobre un vector *ket*, si ens fixem com actua sobre un *bra*, obtindrem per tot $|\psi\rangle$ i $\langle\phi|$ que:

$$\left(\langle\phi| \hat{A} \right) |\psi\rangle = \langle\phi| \left(\hat{A} |\psi\rangle \right)$$

Anem a veure un exemple de l'expressió (2.10) i de bases. Imaginem que volem que en un vector ens doni una base tal que $|e_j\rangle \rightarrow |v^{(j)}\rangle$ amb l'objectiu de fer un «filtratge». Aleshores, operem de dreta a esquerra i el $\langle e_j |$ ens selecciona només els $|e_j\rangle$ i quan apareix, ens l'envia a la base $|v^{(j)}\rangle$, de manera que si avaluem l'expressió (2.10) tindriem

$$\hat{A} = \sum_{j=1}^N |v^{(j)}\rangle \langle e_j|$$

A continuació definirem els conceptes d'operador adjunt i operador identitat. Sigui un operador \hat{A} que transforma un vector arbitrari $|\psi\rangle$ en $|\phi\rangle = \hat{A}|\psi\rangle$. Aleshores, l'**operador adjunt** \hat{A}^\dagger és aquell que transforma els vectors duals corresponents, tenint $\langle\phi| = \langle\psi| \hat{A}^\dagger$.

Per l'obtenció de l'operador adjunt en una base donada, realitzarem la transposició i conjugació de la matriu (2.8), és a dir $(\hat{A}^\dagger)_{ij} = (\hat{A})_{ji}^*$. Veiem-ho:

$$\hat{A}^* = \begin{pmatrix} a & b & c & d & e & \dots \\ \alpha & \beta & \gamma & \delta & \epsilon & . \\ . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . \end{pmatrix} \Rightarrow \hat{A}^\dagger = \begin{pmatrix} a^* & \alpha^* & . & . & . & . \\ b^* & \beta^* & . & . & . & . \\ c^* & \gamma^* & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . \end{pmatrix}$$

Alguns casos o propietats de l'operador adjunt o «daga» són els següents:

1. L'adjunt d'un producte de dos operadors⁵ és $(AB)^\dagger = B^\dagger A^\dagger$.
2. L'adjunt d'un vector o estat és $|\psi\rangle^\dagger = \langle\psi|$.
3. L'adjunt d'un producte extern és $(|\phi\rangle \langle\psi|)^\dagger = |\psi\rangle \langle\phi|$.
4. L'adjunt del producte entre un escalar i un operador és $(aA)^\dagger = a^* A^\dagger$.
5. L'adjunt del producte d'un operador i un estat és $(A|\psi\rangle)^\dagger = \langle\psi| A^\dagger$.

L'altre operador de gran utilitat a l'hora de fer càlculs és l'**operador identitat** o unitat \mathbb{I} . Aquest operador fa la funció que ja coneixem de l'àlgebra i matrius: transformar un vector arbitrari en ell mateix, és a dir $\mathbb{I}|\psi\rangle = |\psi\rangle, \forall |\psi\rangle$. En aplicar l'operador unitat però, ens determinarà un vector (matriu) en què només sobreviuen els mateixos subíndex, és a dir, ens crearà una identitat. Per tant, és fàcil veure que aquest operador pren la mateixa forma independentment de la base escollida, tenint la resolució de la identitat com

$$\mathbb{I} = \sum_{i=1}^N |e_i\rangle \langle e_i| = \sum_{i=1}^N |\tilde{e}_i\rangle \langle \tilde{e}_i| \tag{2.11}$$

essent $|\tilde{e}_i\rangle$ una base ortonormal igual de vàlida.

⁵A vegades, els operadors els mostrarem sense el barret, és a dir $\hat{A} = A$, per alleugerar la notació. Això però és un abús de llenguatge, doncs amb barret és un operador i sense és un observable (ho veurem més endavant).

De l'equació (2.11), podem deduir que els coeficients dels estats $|\psi\rangle$ venen determinats per $\alpha_i = \langle e_i | \psi \rangle$ de la següent manera:

$$|\psi\rangle = \mathbb{I}|\psi\rangle = \left(\sum_{i=1}^N |e_i\rangle \langle e_i| \right) |\psi\rangle = \sum_{i=1}^N |e_i\rangle \langle e_i | \psi \rangle = \sum_{i=1}^N \langle e_i | \psi \rangle |e_i\rangle = \sum_{i=1}^N \alpha_i |e_i\rangle$$

De la mateixa manera, amb l'altra base haguèssim obtingut el mateix però com a coeficients un altre valor $\tilde{\alpha}_i$.

Per acabar amb la descripció d'aquest operador, gràcies a aquest, podem demostrar l'expressió (2.10) o la descomposició espectral en la base desitjada de la manera següent

$$\begin{aligned} \hat{A} &= \mathbb{I}\hat{A}\mathbb{I} = \left(\sum_i |e_i\rangle \langle e_i| \right) \hat{A} \left(\sum_j |e_j\rangle \langle e_j| \right) = \sum_{i,j} |e_i\rangle \underbrace{\langle e_i | \hat{A} | e_j \rangle}_{A_{ij}} \langle e_j| = \\ &= \sum_{i,j} A_{ij} |e_i\rangle \langle e_j| \end{aligned}$$

2.4 Operadors hermítics i diagonalització

Es defineix un operador auto-adjunt o hermític quan podem escriure $A = A^\dagger$. Val a dir però, que els termes d'auto-adjunt i hermític no són el mateix. Així doncs, un operador hermític és aquell que compleix $\langle \psi | \hat{A} | \phi \rangle = \langle \phi | \hat{A} | \psi \rangle^*$ i un operador hermític serà auto-adjunt sempre i quan el domini de A sigui igual al domini de A^\dagger i cert en dimensió finita. Per contra, sempre es compleix que si un operador és auto-adjunt ($A = A^\dagger$), també serà hermític.

Aleshores, quan un operador hermític és normal ($A^\dagger A = A A^\dagger$)⁶, sempre podem trobar una base ortonormal $\left\{ |\phi_i\rangle \right\}_{i=1}^N$ anomenada **base pròpia**, tal que

$$\hat{A} = \sum_{i=1}^N a_i |\phi_i\rangle \langle \phi_i| \quad (2.12)$$

Com la representació matricial en la base escollida serà diagonal, tindrem un operador en què els únics elements no nuls es trobaran a la diagonal ($A_{ij} = \delta_{ij} a_i$), i els vectors de la base $|\phi_i\rangle$ són els *estats*, *autovectors* o *vectors propis* i els coeficients a_i són els *autovalors* o *valors propis* i compleixen

$$\hat{A} |\phi_i\rangle = a_i |\phi_i\rangle \quad (2.13)$$

⁶Per tant, també serà diagonalitzable.

A més a més, els valors propis dels operadors hermítics pertanyen al conjunt \mathbb{R} i els vectors propis ortogonals.

Imaginem-nos ara que tenim dos valors propis iguals $a_1 = a_2$ amb vectors propis $|\phi_1\rangle$ i $|\phi_2\rangle$, aleshores, qualsevol combinació lineal dels vectors propis $|\psi\rangle = \alpha|\phi_1\rangle + \beta|\phi_2\rangle$, satisfarà l'equació (2.13) amb $i = 1, 2$.

2.4.1 Degeneració

Ara ens podem plantejar el fet de que un valor propi tingui el mateix valor per a diferents vectors propis. En aquest cas, es diu que el valor propi a_0 és **degenerat** si $\exists |\phi_0^{(1)}\rangle, |\phi_0^{(2)}\rangle, \dots, |\phi_0^{(k)}\rangle$ tal que $\hat{A}|\phi_0^{(1)}\rangle = a_0|\phi_0^{(1)}\rangle, \hat{A}|\phi_0^{(2)}\rangle = a_0|\phi_0^{(2)}\rangle, \dots, \hat{A}|\phi_0^{(k)}\rangle = a_0|\phi_0^{(k)}\rangle$, on k és el grau de degeneració i $\langle\phi_0^{(i)}|\phi_0^{(j)}\rangle = \delta_{ij}$.

Notem que $|\psi\rangle = \sum_{i=1}^k \alpha_i |\phi_0^{(i)}\rangle$ i $\hat{A}|\psi\rangle = a_0|\psi\rangle$ és propi amb valor propi a_0 ; en altres paraules, tenim un subespai $\left\{|\phi_0^{(i)}\rangle\right\}_{i=1}^k$ degenerat amb valor propi a_0 .

Al realitzar un canvi de base en una base donada per definir un altre espai de representació vectorial, hem de realitzar una projecció als subespais invariants i fent una operació lineal als subespais per obtenir la nova matriu de base diferent. Aleshores, si reagrupem els termes degenerats de l'expressió (2.12), arribarem al que es coneix com la **descomposició espectral** d'un operador normal

$$\hat{A} = \sum_{j=1}^m a_j \hat{P}_j \quad (2.14)$$

on $\{a_j\}_{j=1}^m$ són els valors propis sense repeticions ($a_i \neq a_j$) i els \hat{P}_j són els projectors ortogonals ($\hat{P}_i \hat{P}_j = \delta_{ij} \hat{P}_j$) dels subespais invariants en què $\hat{P}_j = \sum_{l=1}^k |\phi_i^{(l)}\rangle \langle\phi_i^{(l)}|$, tal que $\hat{P}_j^2 = \hat{P}_j$.

Els **projectors** $\{\hat{P}_j\}$, projecten un vector donat al subespai generat pels vectors propis corresponents. Per exemple, si $|\phi_k\rangle$ i $|\phi_l\rangle$ són els únics vectors propis de l'operador \hat{A} amb valor propi a_k , aleshores $\hat{P}_k = |\phi_k\rangle \langle\phi_k| + |\phi_l\rangle \langle\phi_l|$.

Pensem ara altra vegada en el cas no degenerat. En aquest cas, el projector serà $\hat{P}_i = |\phi_i\rangle \langle\phi_i|$; $P_i^2 = (|\phi_i\rangle \langle\phi_i|) (|\phi_i\rangle \langle\phi_i|) = |\phi_i\rangle \overbrace{\langle\phi_i|\phi_i\rangle}^{=1} \langle\phi_i| = |\phi_i\rangle \langle\phi_i| = P_i$.

Si ara avaluem el cas doblement degenerat $\hat{P}_0 = |\phi_0^{(1)}\rangle\langle\phi_0^{(1)}| + |\phi_0^{(2)}\rangle\langle\phi_0^{(2)}| \implies P_0^2 = P_0$.

Per tant, si escollim la base adequada, podem facilitar la selecció amb la base pròpia, de manera que

$$\{|\phi_i\rangle\} \implies A \begin{pmatrix} a_1 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & 0 & \ddots & 0 & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cdots & 0 & a_d \end{pmatrix}$$

tal que només tenim una matriu en membres de la diagonal.

Si el vector està el més degenerat possible, qualsevol base serà correcta, doncs l'operador que ens relaciona és la identitat:

$$\mathbb{I}|f_i\rangle = \lambda_i|f_i\rangle$$

doncs $\mathbb{I}^2 = \mathbb{I}$ és un projector en tot l'espai.

Si volem realitzar una representació matricial dels projectors en degeneració, podem repetir elements (valors propis) en la diagonal, és a dir, imaginem que tenim un operador

$$\hat{A} = a_0|\phi_1\rangle\langle\phi_1| + a_0|\phi_2\rangle\langle\phi_2| + a_1|\phi_3\rangle\langle\phi_3|$$

aleshores, la seva representació matricial serà

$$A = \begin{pmatrix} a_0 & 0 & 0 \\ 0 & a_0 & 0 \\ 0 & 0 & a_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \boxed{a_0\mathbb{I}_2} & 0 \\ 0 & a_1 \end{pmatrix} \quad (2.15)$$

on l'element de la matriu requadrat correspon a una «taula» on viuen els elements degenerats de l'operador amb valor propi a_0 . Aleshores, el projector del

nostre operador serà

$$\hat{P}_0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

tal que si no vius a la taula et projecta i si hi vius no et fa res.

2.4.2 Commutació

El producte d'operadors lineals (o matrius) no és commutatiu, és a dir, en general $\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$. Per tant el **commutador** entre dos operadors serà típicament un operador no nul i quan sigui nul, direm que els operadors \hat{A} i \hat{B} commuten, definint la commutació com:

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \quad (2.16)$$

Gràcies a aquesta propietat, quan dues matrius hermítiques commuten, existeix una base que és pròpia (ortonormal) d'ambdues simultàniament⁷. Anem a demostrar aquest aspecte.

Siguin $\hat{A} = \sum a_i |\phi_i\rangle \langle \phi_i|$ i $\hat{B} = \sum b_i |\gamma_i\rangle \langle \gamma_i|$ dos operadors lineals que commuten, per tant, existeix una base comú $\{|\phi_i\rangle\}$ pròpia de A i B , aleshores

$$\begin{aligned} A|\phi_i\rangle &= a_i |\phi_i\rangle \Rightarrow BA|\phi_i\rangle = a_i \underbrace{B|\phi_i\rangle}_{=b_i|\phi_i\rangle} = a_i b_i |\phi_i\rangle \\ B|\phi_i\rangle &= b_i |\phi_i\rangle \Rightarrow AB|\phi_i\rangle = b_i \underbrace{A|\phi_i\rangle}_{=a_i|\phi_i\rangle} = a_i b_i |\phi_i\rangle \end{aligned}$$

$\forall |\phi_i\rangle$.

Per tant, si es compleix $[\hat{A}, \hat{B}]|\phi_i\rangle = 0; \forall i$, per a qualsevol vector $|\psi\rangle = \sum_i \alpha_i |\phi_i\rangle$ tenim

$$[\hat{A}, \hat{B}]|\psi\rangle = [\hat{A}, \hat{B}] \left(\sum_i \alpha_i |\phi_i\rangle \right) = \sum_i \alpha_i \underbrace{[\hat{A}, \hat{B}]|\phi_i\rangle}_{=0 \Leftrightarrow [\hat{A}, \hat{B}]=0} = 0$$

⁷És a dir, les podem diagonalitzar simultàniament.

Aleshores, demostrem que existeix una base comuna $\{|\phi_i\rangle\}$ sempre i quan $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$.

A continuació avaluarem el cas no degenerat i el degenerat en la commutació per representar el concepte de base comuna:

(a) Cas no degenerat

En el cas no degenerat tenim $a_i \neq a_j$; $b_i \neq b_j \forall i \neq j$, i per tant, al commutar

$$\overbrace{AB|\phi_i\rangle}^{=|\psi_i\rangle} = \overbrace{BA|\phi_i\rangle}^{=a_i|\phi_i\rangle} = a_i B|\phi_i\rangle = a_i |\psi_i\rangle$$

és a dir, $A|\psi_i\rangle = a_i|\psi_i\rangle$ i $|\psi_i\rangle = B|\phi_i\rangle$ és propi de A amb valor propi a_i . En conseqüència, si $B|\phi_i\rangle = c_i|\phi_i\rangle$, com és propi de A , qualsevol estat $|\phi_i\rangle$ serà propi de A i podem afegir un terme constant c_i que ens dona informació de com manipular (dil·latant o contraient) el nostre vector de la base. A més a més, ens diu que $|\phi_i\rangle$ és propi de B amb valor propi $c_i = b_i$, tenint que la base de A també és propia de B , doncs $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$.

(b) Cas degenerat

Si avaluem el cas degenerat, tindrem que el primer pas serà el mateix, arribant a $A|\psi_i\rangle = a_i B|\phi_i\rangle = a_i |\psi_i\rangle$. Si això es compleix, $|\psi_i\rangle$ ha de ser una combinació lineal dels valors propis i per tant, ha de complir

$$\begin{aligned} |\psi_i\rangle &= \sum_l \alpha_l |\phi_i^{(l)}\rangle \\ A|\phi_i^{(l)}\rangle &= a_i |\phi_i^{(l)}\rangle \end{aligned}$$

amb $l = 1, 2, \dots, k$ i k com el grau de degeneració.

Aleshores, si $B|\phi_i\rangle = |\psi_i\rangle = \sum_l \alpha_l |\phi_i^{(l)}\rangle$, podem definir $B_{lk} = \langle \phi_i^{(l)} | B | \phi_k^{(l)} \rangle$ que si la diagonalitzem obtindrem la nova base $\left\{ |\tilde{\phi}_i^{(l)}\rangle \right\}_{l=1}^k$, tenint que la base

pròpia de A correspondrà a

$$B \left| \tilde{\phi}_i^{(l)} \right\rangle = b_i \left| \tilde{\phi}_i^{(l)} \right\rangle$$

Tot i que sembli una mica enrevessat, si ho presentem amb un exemple s'acleariran molts dels dubtes que es puguin presentar:

EXEMPLE

Considerem els dos operadors hermítics^a

$$\hat{A} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}; \quad \hat{B} = \begin{pmatrix} 5 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & i \\ 0 & -i & 1 \end{pmatrix}$$

Per tant,

$\hat{A} = 1 |e_1\rangle \langle e_1| + 2 |e_2\rangle \langle e_2| + 2 |e_3\rangle \langle e_3|$ i que és diagonal.

$\hat{B} \neq \sum a_i |e_i\rangle \langle e_i|$ i que, per tant, no és diagonal.

Aleshores, existeix una base $\{|f_i\rangle\}$ tal que $A|f_i\rangle = a_i|f_i\rangle$ i $B|f_i\rangle = b_i|f_i\rangle \Leftrightarrow A = \sum a_i |f_i\rangle \langle f_i|$; $B = \sum b_i |f_i\rangle \langle f_i|$.

Ara el primer que hem de fer és mirar si commuten. Els blocs de la matriu $\begin{pmatrix} 2 & 0 & i & 1 & i \\ 0 & 2 & -i & 1 & 1 \end{pmatrix}$, com el primer és la identitat, aquesta commuta sempre i, per tant, la segona pot commutar $\Rightarrow [\hat{A}, \hat{B}] = 0$. D'aquí trobem $|f_i\rangle$ i al tenir-ne un de fixat que no hi ha degeneració tenim el primer vector propi $|f_1\rangle = |e_1\rangle$.

^aObservem que si transposem i conjuquem obtenim el mateix.

Les altres dues bases les trobarem realitzant una combinació lineal, podent comprovar que el seu valor és

$$\begin{cases} |f_2\rangle = \alpha |e_2\rangle + \beta |e_3\rangle & = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ i \end{pmatrix} \\ |f_3\rangle = \beta^* |e_2\rangle + \alpha^* |e_3\rangle & = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ -i \end{pmatrix} \end{cases}$$

on hem fet servir la propietat de $|\psi\rangle = \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} \Rightarrow |\psi^\dagger\rangle = \begin{pmatrix} \beta^* \\ -\alpha^* \end{pmatrix}$ i la condició d'ortogonalitat entre els tres vectors propis que formen la base ($\langle \psi^\dagger | \psi \rangle = 0$)

Per acabar, podem definir les funcions de matrius com

$$f(A) = \sum \frac{f^{(n)}(0)}{n!} A^n \quad (2.17)$$

o bé com una funció d'un operador hermític si ($A = A^\dagger$) aplicant l'expressió (2.12) com

$$f(A) = \sum_{i=1}^N f(a_i) |\phi_i\rangle \langle \phi_i| \quad (2.18)$$

Gràcies a l'expressió anterior, ens adonem que si tenim el sistema diagonalitzat, podem aplicar la funció sobre els elements de la diagonal tal que

$$f(A) = \begin{pmatrix} f(a_1) & 0 \\ 0 & f(a_2) \end{pmatrix}$$

2.5 Operadors unitaris

Tenim altres tipus d'operadors que farem servir al llarg de les notes, com per exemple els **operadors unitaris** (\hat{U}). Es diu que un operador és unitari si satisfà $\hat{U}^\dagger \hat{U} = \hat{U} \hat{U}^\dagger = \mathbb{I}$, o en altres paraules $U^\dagger = U^{-1}$.

A més a més, les operacions unitàries preserven la norma

$$\|U|\psi\rangle\|^2 = \langle \psi^\dagger \hat{U}^\dagger \hat{U} |\psi\rangle = \langle \psi^\dagger \mathbb{I} |\psi\rangle = \langle \psi^\dagger | \psi\rangle = \|\psi\|^2 \quad (2.19)$$

Aleshores, això ens indica que deixa el *producte intern invariant*:

Si tenim $|\psi\rangle$ i $|\phi\rangle$ i li apliquem un operador unitari, obtindrem $|\tilde{\psi}\rangle = U|\psi\rangle$ i $|\tilde{\phi}\rangle = U|\phi\rangle$, respectivament. Així doncs, si apliquem el producte intern:

$$\langle \tilde{\psi} | \tilde{\phi} \rangle = (\langle \psi | U^\dagger) U |\phi\rangle = \langle \psi | \underbrace{U^\dagger U}_\mathbb{I} |\phi\rangle = \langle \psi | \phi \rangle$$

Una altra propietat o característica interessant que ens presenta aquest operador és que ens transforma una base ortonormal en una altra, és a dir, si $\{|e_i\rangle\}$ és una base ortonormal, si es compleix que $|\phi_i\rangle = \hat{U}|e_i\rangle$, $\{|\phi_i\rangle\}$ també ho serà. Aquest fet el veiem representat en què podem escriure un operador unitari com

$$\hat{U} = \sum_{i=1}^N |\phi_i\rangle \langle e_i| \quad (2.20)$$

on cada terme transforma un element de la base en un element d'una altra base. A més a més, els seus valors propis seran de l'estil $\lambda_i = e^{i\alpha_i}$, doncs ens presentarà una fase a cada estat⁸, tenint que l'expressió anterior es pot escriure com

$$\hat{U} = \sum_i e^{i\alpha_i} |f_i\rangle \langle f_i| \quad (2.21)$$

Donat un estat en una base, és a dir, els seus coeficients α_i , podem expressar l'estat en una altra base:

$$|\psi\rangle = \mathbb{I}|\psi\rangle = \sum_{i=1}^N \alpha_i \mathbb{I}|e_i\rangle = \sum_{i,j=1}^N \alpha_i |\tilde{e}_j\rangle \langle \tilde{e}_j | e_i\rangle = \sum_{i,j=1}^N \langle \tilde{e}_j | e_i\rangle \alpha_i |\tilde{e}_j\rangle = \sum_{j=1}^N \tilde{\alpha}_j |\tilde{e}_j\rangle$$

Aquí realitzem un canvi de base i podem definir, més en general, la **matriu de canvi de base** $[V_{ij}]$ que a través dels seus elements de matriu $V_{ji} \equiv \langle \tilde{e}_j | e_i\rangle$, arribem a

$$\tilde{\alpha}_j = \sum_{i=1}^N V_{ji} \alpha_i \leftrightarrow \begin{pmatrix} \tilde{\alpha}_1 \\ \vdots \\ \tilde{\alpha}_N \end{pmatrix}_{\{|\tilde{e}_j\rangle\}} = \begin{pmatrix} V_{11} & \cdots & V_{1N} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ V_{N1} & \cdots & V_{NN} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \vdots \\ \alpha_N \end{pmatrix}_{\{|e_j\rangle\}} \quad (2.22)$$

⁸Això ho veurem explícitament en el capítol següent quan parlem de la Dinàmica i el Hamiltonià.

És indiferent en quina base treballem, sempre podem canviar-la a conveniència segons el que necessitem, però s'ha de tenir clar que l'estat físic $|\psi\rangle$ és el mateix, independentment de la base que s'esculli per representar-lo:

$$|\psi\rangle = \sum_{i=1}^N \alpha_i |e_i\rangle = \sum_{j=1}^N \tilde{\alpha}_j |\tilde{e}_j\rangle$$

Cal emfatitzar que, en general, els operadors unitaris no són hermitics, però sí normals (diagonalitzables).

Anem a veure un exemple d'operador unitari:

EXEMPLE 1

Considerem l'operador unitari

$$\hat{U} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \Rightarrow \hat{U}\hat{U}^\dagger = \mathbb{I}$$

Per tant, si tenim els estats $|\phi_1\rangle = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ i $|\phi_2\rangle = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$; podem construir el nostre operador com

$$\hat{U} = \sum_i |\phi_i\rangle \langle e_i| = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Aleshores, si busquem els vectors propis, tindrem

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm 1 \end{pmatrix} = \pm 1 \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm 1 \end{pmatrix}$$

on els vectors propis seran $|f_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$ i $|f_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$, amb valors propis $\lambda_1 = 1$; $\lambda_2 = -1$

Per tant, el nostre operador serà

$$\begin{aligned} \hat{U} &= \sum_i \lambda_i |f_i\rangle \langle f_i| = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \end{pmatrix} - \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & -1 \end{pmatrix} = \\ &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} - \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

On comprovem que tot quadra i és correcte.

EXEMPLE 2

Per acabar veurem un darrer exemple molt curt i que ens serà de molta utilitat. Aquest anirà molt bé per veure com podem relacionar i manipular els estats en representació de les diferents bases i com estudiar-les al aplicar-li un operador unitari:

$$|\psi\rangle = \alpha |e_1\rangle + \beta |e_2\rangle = \gamma |f_1\rangle + \delta |f_2\rangle \Rightarrow U |\psi\rangle = \alpha |e_2\rangle + \beta |e_1\rangle = \gamma |f_1\rangle - \delta |f_2\rangle$$

2.6 Suma i producte directe (o tensorial)

Per acabar amb les propietats analítiques definirem els conceptes de suma i producte directe o tensorial i la matriu densitat.

Suma directa

Considerem dos espais de Hilbert \mathcal{H}_1 i \mathcal{H}_2 , tal que $|u\rangle \in \mathcal{H}_1$ i $|v\rangle \in \mathcal{H}_2$. Aleshores, la suma d'espais ve determinada per

$$\mathcal{H}_1 \oplus \mathcal{H}_2 = \{|u\rangle \oplus |v\rangle\} = \{|u\rangle, |v\rangle\}$$

complint

$$(\langle u_1 | \oplus \langle v_1 |) (|u_2\rangle \oplus |v_2\rangle) = \langle u_1 | u_2\rangle + \langle v_1 | v_2\rangle \quad (2.23)$$

Si ara considerem la dimensió de $\mathcal{H}_1 = \dim(\mathcal{H}_1) = n$ i la de $\mathcal{H}_2 = \dim(\mathcal{H}_2) = m$

i que tenen un operador $\hat{A} = \begin{pmatrix} a_{11} & \cdot & \cdot & \cdot & a_{1n} \\ \cdot & \cdot & & & \cdot \\ \cdot & & \cdot & & \cdot \\ \cdot & & & \cdot & \cdot \\ a_{n1} & \cdot & \cdot & \cdot & a_{nn} \end{pmatrix}$ i $\hat{B} = \begin{pmatrix} b_{11} & \cdot & \cdot & \cdot & b_{1m} \\ \cdot & \cdot & & & \cdot \\ \cdot & & \cdot & & \cdot \\ \cdot & & & \cdot & \cdot \\ b_{m1} & \cdot & \cdot & \cdot & b_{mm} \end{pmatrix}$

respectivament, tindrem que

$$|u\rangle = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ c_n \end{pmatrix}; |v\rangle = \begin{pmatrix} d_1 \\ d_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ d_m \end{pmatrix}$$

i per tant, compliran $\hat{A}|u\rangle = |u'\rangle$; $\hat{B}|v\rangle = |v'\rangle$, que aplicant (2.23) s'obté

$$(\hat{A} \oplus \hat{B})(|u\rangle \oplus |v\rangle) = (\hat{A}|u\rangle) \oplus (\hat{B}|v\rangle) \quad (2.24)$$

A més a més, la suma directa dels vectors o estats vindrà donada per

$$|u\rangle \oplus |v\rangle = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ c_n \\ \dots \\ d_1 \\ d_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ d_m \end{pmatrix}$$

tenint directament que $\dim(\mathcal{H}_1 \oplus \mathcal{H}_2) = \dim(\mathcal{H}_1) + \dim(\mathcal{H}_2) = n + m$.

Producte directe o tensorial

El producte tensorial entre dos espais de Hilbert ve determinat per

$$\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2 = \{|u\rangle \otimes |v\rangle\}$$

tal que

$$(\langle u_1| \otimes \langle v_1|)(|u_2\rangle \otimes |v_2\rangle) = \langle u_1| u_2\rangle \langle v_1| v_2\rangle \quad (2.25)$$

i amb els operadors definits en la suma directa, obtindrem

$$(\hat{A} \otimes \hat{B})(|u\rangle \otimes |v\rangle) = (\hat{A}|u\rangle) \otimes (\hat{B}|v\rangle) \quad (2.26)$$

Si ara definim la base de cada espai vectorial, aquestes ens vindran determinades per

$$|e_i\rangle_{i=1}^n \left(\text{Base de } \hat{A} \right); |f_j\rangle_{j=1}^m \left(\text{Base de } \hat{B} \right) \quad (2.27)$$

Aleshores, de (2.27) tindrem que la base del producte tensorial entre ambdós espais serà

$$\left\{ |e_i\rangle_{i=1}^n \otimes |f_j\rangle_{j=1}^m \right\}$$

Abans de passar a les propietats d'aquesta operació, presentarem la dimensió del producte tensorial entre dos espais

$$\dim(\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2) = n \times m \quad (2.28)$$

Propietats del producte tensorial

Malgrat sorgeixin conceptes a continuació dels que encara no hem explicat, és important destacar-ne les propietats, doncs en farem servir en sistemes compostos.

1. **Linealitat:** $(a|u\rangle + b|u'\rangle) \otimes |w\rangle = a|u\rangle \otimes |w\rangle + b|u'\rangle \otimes |w\rangle$
2. $|u\rangle \otimes [a|w\rangle + b|w'\rangle] = a|u\rangle \otimes |w\rangle + b|u\rangle \otimes |w'\rangle$
3. $(|u\rangle \otimes |v\rangle)^\dagger = \langle u| \otimes \langle v|$
4. **Producte intern:** $(\langle u| \otimes \langle w|)(|u'\rangle \otimes |w'\rangle) = \langle u|u'\rangle \otimes \langle w|w'\rangle = \langle u|u'\rangle \langle w|w'\rangle$ ⁹
5. **Ortogonalitat parcial implica la total:** Si observem l'expressió (2.27) tindrem que cada base és ortogonal a l'espai, pel que una bona base per l'espai de Hilbert resultant del producte tensorial d'ambdós subespais serà $|e_i\rangle_{i=1}^n \otimes |f_j\rangle_{j=1}^m = \{|e_i\rangle|f_j\rangle\}$; que serà base de $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$.
6. Si disposem d'un estat de l'espai de 1 i de 2, tal que $|\Psi\rangle_{1,2}$, tal que si measurement^{10} en C sobre 1, és a dir $C^{(1)}|\Psi\rangle_{1,2} = c_i|\Psi\rangle_{1,2}$ i en G sobre 2, és

⁹Moltes vegades no s'anota el terme operacional del producte tensorial, sempre i quan cadascú sàpiga quina operació està realitzant.

¹⁰ $C^{(1)} = \sum c_i |c_i\rangle \langle c_i|$; $G^{(2)} = \sum g_j |g_j\rangle \langle g_j|$

a dir $G^{(2)} |\Psi\rangle_{1,2} = g_j |\Psi\rangle_{1,2}$, obtenim c_i i g_j , respectivament. Per tant

$$|\Psi\rangle_{1,2} = |c_i\rangle |g_j\rangle$$

A més a més, podem preparar el sistema localment, doncs existirà una base comuna entre els dos sistemes ja que $[C^{(1)}, G^{(2)}] = 0$. Aleshores, sobre l'espai 1 i 2 o els observables A i B, existeixen operadors conjunts $\mathcal{H}_{1,2}$ que no són de la forma $K = C \otimes G$, tot i que en general, tal i com hem vist,

$$K = \sum \lambda_i C_i \otimes G_j$$

Per tant,

$$C \otimes G |\Psi\rangle_{1,2} = (C |c_i\rangle) \otimes (G |g_j\rangle) = (c_i |c_i\rangle) (g_j |g_j\rangle) = c_i g_j |c_i\rangle |g_j\rangle$$

7. Estat producte - Estats entrellaçats.

Si ens generem un espai de Hilbert en el què existeixen estats de la pinta

$$|\Phi\rangle_{1,2} = \sum \alpha_{ij} |c_i\rangle_1 |g_j\rangle_2 \quad (2.29)$$

i podem tenir un estat $|\xi\rangle_{1,2} = |\Psi\rangle_1 |\Phi\rangle_2 = (\sum_i \alpha_i |c_i\rangle) \otimes (\sum_j \beta_j |g_j\rangle) = \sum_{\{i,j\}} \alpha_i \beta_j |c_i\rangle |g_j\rangle$.

Aleshores, si podem descriure el nostre estat de manera que $\alpha_{ij} = \alpha_i \beta_j$, podrem dir que existeix una descripció local definint-ho com **ESTAT PRODUCTE**.

Si per contra, tenim casos en què no podem tenir $\alpha_{ij} = \alpha_i \beta_j$, existiran estats que no són producte, és a dir, no podrem escriure $|\xi\rangle = |\Phi\rangle_1 |\Psi\rangle_2$. Aquests estats es coneixen com **ESTATS ENTRELLAÇATS (ENTANGLED)**. Un exemple d'estat entrellaçat, seria el següent sistema d'spins:

$$|\Psi\rangle_{AB} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\rangle_A |\uparrow\rangle_B + |\downarrow\rangle_A |\downarrow\rangle_B) \neq |\psi\rangle_A |\phi\rangle_B$$

No podent descriure el conjunt sense conèixer les correlacions.

2.7 Matriu densitat. Estats mescla

Per acabar presentarem la matriu densitat. Hem vist el concepte de kets, però aquests no representen el conjunt estadístic més general, doncs el més general que podem definir és la matriu densitat, tal que

$$\hat{\rho} = \sum_{i=1}^N \omega_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \quad (2.30)$$

tenint que el conjunt de kets $|\psi_i\rangle$ no ha de perquè ser ortogonal. No obstant això, s'han de complir les següents condicions:

$$\begin{cases} 0 \leq \omega_i \leq 1 \\ \sum_i^N \omega_i = 1; \quad \langle \psi_i | \psi_i \rangle = 1 \end{cases}$$

A continuació presentarem algunes de les propietats més significatives d'aquesta matriu:

i) La matriu densitat és hermítica ($\rho = \rho^\dagger$)

ii) La traça de la matriu és 1: $\text{tr}\rho = 1 \Leftrightarrow \sum_i \omega_i = 1$. Aquesta propietat és trivial de demostrar si considerem les condicions esmentades:

$$\text{tr}\rho = \sum_{i=1}^N \omega_i \text{tr}(|\psi_i\rangle \langle \psi_i|) = \sum_{i=1}^N \omega_i \langle \psi_i | \psi_i \rangle = \sum_{i=1}^N \omega_i = 1$$

iii) És positiva: $\rho \geq 0 \Leftrightarrow \omega_i \geq 0$. Veiem-ho:

$$\langle \phi | \rho | \phi \rangle = \sum_i \omega_i \langle \phi | \psi_i \rangle \langle \psi_i | \phi \rangle = \sum_i \omega_i |\langle \phi | \psi_i \rangle|^2 \geq 0 \quad \forall |\phi\rangle$$

iv) S'ha de complir que $\rho \geq \rho^2$. En cas de ser iguals la matriu densitat estaria descrivint un estat pur i només un ω_i seria diferent de zero:

$$\rho = |\psi\rangle \langle \psi|$$

Un dels conceptes que farem servir continuadament a les notes, són els conceptes estadístics de valor esperat (o valor mig) i indeterminació, els quals els podem trobar explicats en el primer capítol de les notes de «Termodinàmica i Mecànica estadística».

Aleshores, per calcular el valor mig d'un operador, podem utilitzar el càlcul següent:

$$\begin{aligned}\langle A \rangle &= \text{tr}(\rho A) = \sum_k \langle k | \rho A | k \rangle = \sum_k \sum_i \omega_i \langle k | \psi_i \rangle \langle \psi_i | A | k \rangle = \\ &= \sum_i \sum_k \omega_i \langle \psi_i | A | k \rangle \langle k | \psi_i \rangle = \sum_i \omega_i \langle \psi_i | A | \psi_i \rangle\end{aligned}$$

En aquest cas, la base $|k\rangle$ ha de ser completa i ortonormal, d'aquesta manera a l'últim pas podem utilitzar que:

$$\sum_k |k\rangle \langle k| = \mathbb{I}$$

El concepte de matriu densitat el veurem també en el capítol següent, doncs redefinirem els postulats a partir d'aquesta nova manera de descriure un estat.

Ja hem presentat la base matemàtica essencial per a començar l'estudi de la Mecànica Quàntica. En el transcurs del llibre, s'anirà complementant aquesta base segons les necessitats de cada secció i tipus d'estudi, però els conceptes més rellevants són els explicats en línies superiors.

Capítol 3

Postulats de la Mecànica Quàntica

La Mecànica Quàntica és un model matemàtic del món físic. Per descriure aquest món, la mecànica quàntica ens diu com representar estats, observables, mesures, probabilitats i la dinàmica. Tots aquests aspectes els descriuen els postulats i ens estableixen una correspondència entre el món físic i el nostre model. Per dir-ho d'una forma més col·loquial, els postulats són regles de correspondència que un cop establertes, podem expressar qualsevol problema físic en termes purament matemàtics, buscar una solució matemàtica al problema i traduir la solució formal al món físic utilitzant novament les regles de correspondència.

Com bé diu la paraula, els postulats són proposicions no demostrables ni evidents amb les quals es construeix una teoria, que en aquest cas és la Mecànica Quàntica. A continuació els presentarem, juntament amb l'anàlisi estadístic dels resultats, la indeterminació corresponent i l'evolució dels valors esperats.

3.1 Postulat 1: Estats

Hem estat parlant en el capítol 2 continuadament d'estats en referència a vectors o *kets*, però no és fins a aquest moment que definim formalment el concepte d'estat a partir del primer postulat.

POSTULAT 1: *Un estat és una descripció **completa** d'un sistema físic. A la Mecànica Quàntica un estat és un vector $|\psi\rangle$ (vector d'estat) normalitzat ($\langle\psi|\psi\rangle$) en un espai de Hilbert \mathcal{H} .*

Si observem el postulat, per completa s'entén que la descripció conté tota la informació que es pot saber sobre el sistema. La correspondència entre estats físics i vectors d'espai de Hilbert va en ambdós sentits: a cada estat físic li correspon un vector i cada vector correspon a un estat físic. Per tant, per la propietat de linealitat de l'espai vectorial, trobem que si $|\psi\rangle$ i $|\phi\rangle$ són estats possibles d'un sistema, aleshores $|\Psi\rangle = \alpha|\psi\rangle + \beta|\phi\rangle$ també representa un estat físic possible.

Aleshores aquí sorgeix un concepte molt representatiu de la física, que vam tractar potser amb més èmfasi a les notes d'Electromagnetisme: el principi de superposició, doncs el sistema està en una **superposició** de $|\psi\rangle$ i $|\phi\rangle$.

Si recordem en el capítol anterior, en la secció d'operadors unitaris i com veurem més endavant, els *kets* $|\psi\rangle$ i $e^{i\varphi}|\psi\rangle$, malgrat ser vectors diferents, descriuen la mateixa situació física i no hi ha forma de distingir-los. Per tant, quan a un estat li apliquem una fase global, aquest no varia respecte l'estat inicial.

És important remarcar que una fase global φ , no té cap rellevància física per contra de la fase relativa. La fase relativa sí que ens variarà l'estat, doncs si per exemple aquesta es troba en un sol terme d'una superposició: $|\Phi\rangle = \alpha|\psi\rangle + e^{i\varphi}\beta|\phi\rangle$, aquest estat físic $|\Phi\rangle$ ens descriurà estats físics diferents segons el valor que prengui la fase relativa φ .

És important recordar que aquests objectes matemàtics abstractes, que denomenem com a *kets*, representen objectes físics i s'han de considerar independents de la representació particular que els donem escollint una base particular.

3.2 Postulat 2: Observables

POSTULAT 2: *Un observable A és una propietat d'un sistema físic que en principi es pot mesurar. Aleshores, tota magnitud física observable (mesurable) d'un sistema físic es descriu per un operador hermític \hat{A} actuant sobre l'espai de Hilbert \mathcal{H} .*

Aquest postulat té diferents definicions per espectres continus i per espectres discrets. Al final d'aquest capítol tornarem a dedicar-hi més atenció, doncs encara ens manquen conceptes per endinsar-nos en la compatibilitat i commutació entre observables.

3.3 Postulat 3: Mesures: Valors i estats resultants

En mesurar els sistemes discrets, hem de distingir els sistemes que presenten degeneració i els que no. Començarem presentant el cas no degenerat com un cas particular, per finalitzar en un postulat global que ens presenta tant sistemes discrets en degeneració o sense.

POSTULAT 3 (CAS NO DEGENERAT): *Els valors que pot prendre l'observable A , o els possibles valors de mesura, són els valors propis a_i de l'operador hermític \hat{A} . Després de mesurar l'observable A i trobar el valor a_i , l'estat del sistema serà el vector propi de \hat{A} , corresponent a $|a_i\rangle$.*

El postulat 3 ens indica quins valors pren la variable física o observable que volem mesurar i sigui quin sigui l'estat que mesurem, després d'haver mesurat l'observable A i obtingut la mesura a_i , l'estat del sistema serà $|a_i\rangle$ independentment de l'estat $|\psi\rangle$ en que es trobava el sistema abans de la mesura. Si realitzem una representació esquemàtica del que succeeix, presentada en la Figura 3.1., observem que en introduir un estat a l'observable, ens presentarà un estat post-mesura condicionat pels diferents resultats possibles a_i que són els valors propis del sistema. Això ho determinem a partir de la descomposició espectral de l'observable presentada a l'expressió (2.10)

A la Mecànica Quàntica la mesura juga un paper clau, doncs aquesta indu-

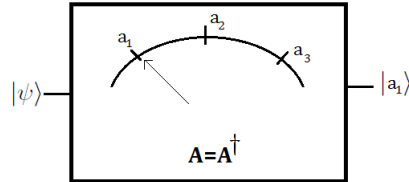


Figura 3.1: Representació esquemàtica de la mesura d'un observable.

eix el que s'anomena col·lapse de l'estat mesurat $|\psi\rangle$ a $|a_i\rangle$. Malgrat funcioni perfectament quan es fan els càlculs i es contrasti amb els experiments, aquest postulat és el més difícil de justificar i, tot i que s'ha intentat explicar, cap teoria ho ha realitzat satisfactòriament.

Així doncs, podem notar que la mesura és en sí, un procés de vital importància en qualsevol ciència empírica, doncs és el què ens connecta amb el món. A la Física Clàssica, és sol obviar el fet de parlar de l'estat d'un sistema és el mateix que el que resulta d'observar-lo o mesurar-lo, doncs el procés de mesura és un procés passiu i no canvia l'estat del sistema observat. Per contra, en la quàntica, només el fet de mesurar modifica l'estat d'un sistema i només romanrà impertorbat si l'estat és un vector propi de l'observable \hat{A} .

Però aquest postulat ens presenta el problema de considerar només els sistemes sense degeneració. Si ara fem l'estudi general i considerem que l'observable \hat{A} té més d'un valor propi amb el mateix valor $a_i = a_j = a_0$, observarem una ambigüitat de quin dels vectors propis $|a_i\rangle$ o $|a_j\rangle$ hem d'assignar a l'estat després de la mesura del valor a_0 . Tots dos, o qualsevol combinació lineal d'ambdós, serien consistents amb el postulat. De fet, una mesura així ens dona informació incompleta, que hauríem de completar mesurant un altre observable; però fins que no hem realitzat aquesta segona mesura, hem de deixar intacte l'estat original pel que fa aquest subespai que encara no hem determinat. Per a resoldre aquest punt farem ús dels projectors, que ens presentaran un postulat consistent tant si el sistema és degenerat o no:

POSTULAT 3 (POSTULAT DE PROJECCIÓ) : *Els valors que pot prendre l'observable A , o els possibles valors de mesura, són els valors propis a_i de l'operador hermític \hat{A} . Després de mesurar l'observable A sobre un sistema que es troba a l'estat $|\psi\rangle$ i trobar el valor a_i (possiblement degenerat), l'estat del sistema vindrà donat per*

$$\frac{\hat{P}_i |\psi\rangle}{\sqrt{p_i}} \quad (3.1)$$

on \hat{P}_i és l'operador que projecta sobre l'espai generat per tots els vectors propis de \hat{A} amb valor propi a_i i $p_i = \left\| \hat{P}_i |\psi\rangle \right\|^2$ és el factor de normalització.

Podem notar que en el cas degenerat, l'estat del sistema en la post-mesura depèn de l'estat del sistema $|\psi\rangle$ abans de realitzar la mesura. Presentarem un exemple d'un sistema degenerat en la finalització del Postulat 4.

3.4 Postulat 4: Probabilitat de les mesures

En molts llibres trobareu que el postulat 3 i el 4 s'exposen en un de sol al estar completament relacionats. Ja hem vist doncs, que a cada possible mesura se li assigna un operador observable \hat{A} , que ens dóna els possibles resultats de la mesura i l'estat del sistema després de la mesura. Però quines possibilitats i amb quin percentatge podem obtenir cada possible valor en mesurar? El següent postulat ens dóna la probabilitat de trobar un cert resultat en la mesura

POSTULAT 4 : *La probabilitat d'obtenir el resultat a_i al mesurar l'observable A en un sistema que es troba a l'estat $|\psi\rangle$ és*

$$p_i = \text{tr} (p_i |\psi\rangle \langle\psi|) = \left\| \hat{P}_i |\psi\rangle \right\|^2 = \langle\psi| \hat{P}_i |\psi\rangle \quad (3.2)$$

Si \hat{A} no és degenerat, es redueix a

$$p_i = |\langle a_i | \psi \rangle|^2 \quad (3.3)$$

Aleshores, aquest postulat assigna una probabilitat a cada resultat possible d'una mesura per a tot estat inicial del sistema. És fàcil veure que definides d'aquesta manera les probabilitats de cada mesura, compleixen les lleis bàsiques de

la probabilitat. A més a més, podem presentar el concepte d'amplitud de probabilitat $|\alpha_i|^2$, doncs si tenim un estat $|\psi\rangle = \sum_i \alpha_i |a_i\rangle$, si volem determinar la probabilitat de que en mesurar l'observable quan li apliquem l'estat ens mesuri a_i , tenim, trivialment:

$$p(a_i|\psi) = |\langle a_i | \psi \rangle|^2 = |\alpha_i|^2$$

però el que és més difícil de demostrar és el contingut del teorema de Gleason¹.

El contrast amb la física clàssica és ben aparent. La física clàssica és fonamentalment determinista, doncs coneixent les condicions exactes d'un sistema en un temps donat és (en principi) possible determinar l'estat del sistema en qualsevol instant de temps. Clàssicament, les probabilitats s'introdueixen per descriure situacions en que no tenim informació completa sobre el sistema, com per exemple les condicions inicials al tirar una moneda a l'aire, etc. Per contra, el procés de mesurar en el món quàntic és fonamentalment aleatòri i, per tant, impossible de determinar el resultat d'una mesura encara que tinguem informació completa sobre l'estat $|\psi\rangle$ del sistema. És a dir, si realitzem la mateixa mesura sobre una sèrie de sistemes preparats en el mateix estat, els resultats seran generalment diferents.

Si mesurem en l'observable A , podem predir amb certesa el resultat de la mesura. Si introduïm $|a_1\rangle$ ens dona $|a_2\rangle$, tenim que

$$p(a_2|\psi = |a_1\rangle) = |\langle a_2 | \psi \rangle|^2 = |\langle a_2 | a_1 \rangle|^2 = 0$$

doncs són ortogonals al formar la base de l'espai de l'observable.

Si ara ens dona el mateix valor que introduïm, tindrem

$$p(a_1|\psi = |a_1\rangle) = |\langle a_1 | a_1 \rangle|^2 = 1$$

Doncs introduïm el mateix estat, després de que l'observable ens n'hagi donat un; per tant, ens dona el mateix resultat amb probabilitat 1. Així doncs, malgrat sembli estrany quànticament parlant fer servir el sentit comú, si mesurem un observable que ha estat tot just mesurat sobre un sistema, el resultat de la segona mesura coincidirà amb el de la primera.

Per exemple, si em pregunten siestic content o estic trist i responc content,

¹Aquest teorema essencialment diu que «Dins del marc de l'espai de Hilbert, l'expressió (3.2) és l'única associació possible entre estats i probabilitats».

si hem tornem a fer la mateixa pregunta, contestarem altra vegada el mateix amb probabilitat 1². Si ara variem la pregunta (l'estat) i obtenim resposta i tornem a fer la pregunta de content o trist, ara la resposta pot variar, doncs hem «pertorbat» l'estat.

Per altra banda, l'única manera de predir amb probabilitat $p_i = 1$ el resultat d'una mesura, és si es mesura un estat propi de l'observable.

En el cas degenerat la probabilitat serà la suma de les probabilitats corresponents als vectors generadors del subespai on \hat{P}_i projecta. Per exemple, si $\hat{P}_1 = |a_1\rangle\langle a_1| + |a_{1'}\rangle\langle a_{1'}|$ és el projector que correspon al resultat de mesura a_1 , aleshores la probabilitat de trobar aquest valor és $p_1 = |\langle a_1 | \psi \rangle|^2 + |\langle a_{1'} | \psi \rangle|^2$.

Ara és un bon moment per veure un exemple de cas degenerat.

EXEMPLE 3.1.

En el cas degenerat l'observable en la seva descomposició espectral serà

$$A = \sum_i a_i P_i$$

Aleshores tindrem segons el tercer i el quart postulat, tres passos a seguir:

1. Resultats possibles $\{a_i\}$ (els valors propis)
2. Estat post-mesura (si obtenim a_i): $|\phi^{(i)}\rangle = \frac{P_i|\psi\rangle}{\|P_i|\psi\rangle\|}$ on a dalt tenim l'estat post-mesura i al denominador la norma, que ens determina la normalització o la probabilitat de que passi això.
3. Probabilitat d'obtenir-lo: $p(a_i|\psi) = |\langle P_i | \psi \rangle|^2$

Per tant, si el nostre observable és

$$A = \sum_i a_i |a_i\rangle\langle a_i| = 1 |a_1\rangle\langle a_1| + 2 |a_2\rangle\langle a_2| + 1 |a_3\rangle\langle a_3|$$

²És important saber i adonar-se'n que la màxima probabilitat és 1 i la mínima 0. La suma de totes les probabilitats possibles de que un observable presenti un resultat al introduir un estat, ha de donar 1.

Tenim que el primer i segon vector de la base de l'observable estan degenerats. Aleshores, l'estat que introduïm serà de l'estil $|\psi\rangle = \alpha |a_1\rangle + \beta |a_2\rangle + \gamma |a_3\rangle$. Si avaluem el segon estat possible (el no degenerat) obtindrem

$$|\phi^{(2)}\rangle = \frac{|a_2\rangle \langle a_2 | \psi\rangle}{\|P^{(2)} |\psi\rangle\|} = |a_2\rangle$$

Si ara estudiem els vectors degenerats i els projectem al subespai obtenim el projector

$$P^{(1)} = |a_1\rangle \langle a_1| + |a_3\rangle \langle a_3|$$

Aleshores, els resultat que obtindrem serà, en el cas més general, una combinació lineal dels dos estats degenerats:

$$\begin{aligned} |\phi^{(1)}\rangle &= \frac{P^{(1)} |\psi\rangle}{\sqrt{\|P_i |\psi\rangle\|}} = \frac{1}{\sqrt{\|P_i |\psi\rangle\|}} (|a_1\rangle \langle a_1| + |a_3\rangle \langle a_3|) |\psi\rangle = \\ &= \frac{1}{\sqrt{\|P_i |\psi\rangle\|}} (\alpha |a_1\rangle + \gamma |a_3\rangle) = \frac{1}{\sqrt{|\alpha|^2 + |\gamma|^2}} (\alpha |a_1\rangle + \gamma |a_3\rangle) \end{aligned}$$

Si ara avaluem el 3 aspecte (la probabilitat), obtenim

$$p(a_i|\psi) = \begin{cases} 2 \rightarrow p_2 = \|a_2 |\psi\rangle\|^2 \\ 1 \rightarrow p_1 = \|P_1 |\psi\rangle\|^2 = \left(\|(|a_1\rangle \langle a_1| |\psi\rangle + |a_3\rangle \langle a_3| |\psi\rangle)\|^2 \right) = \\ \quad = \|\langle a_1 |\psi\rangle\|^2 + \|\langle a_3 |\psi\rangle\|^2 \end{cases}$$

Tornarem a aquest exemple en la darrera secció del capítol, quan parlem del conjunt complet d'observables que commuten.

A continuació presentarem una breu explicació d'aquest postulat en medis continus³.

Es defineix la densitat de probabilitat ρ de l'operador \hat{A} (ara continu) en l'estat $|\psi\rangle$ com:

$$\rho(\alpha) = |\langle v_\alpha |\psi\rangle|^2 = \frac{dP(\alpha)}{d\alpha} \Rightarrow dP(\alpha) = P(\alpha, \alpha + d\alpha) - P(\alpha) = \rho(\alpha) d\alpha = |\langle v_\alpha |\psi\rangle|^2 d\alpha$$

³És la base dels medis continus que treballa la física estadística i que hem treballat a les notes de «Termodinàmica i Mecànica estadística». De totes maneres en farem més èmfasi en els capítols següents.

on $|v_\alpha\rangle$ és la base propia de l'operador \hat{A} (contínua també).

Després de realitzar la mesura, el sistema col·lapsa en

$$|\psi\rangle = \frac{P_I |\psi\rangle}{\|P_I |\psi\rangle\|}$$

on al estar en un sistema continu la probabilitat ens ve definida en l'interval $I = [\alpha_1, \alpha_2]$ per

$$P_I = \int_{\alpha_1}^{\alpha_2} d\alpha |v_\alpha\rangle \langle v_\alpha| \quad (3.4)$$

3.5 Postulat 5: Dinàmica

POSTULAT 5 : *L'evolució temporal de l'estat quàntic d'un sistema aïllat ve donada per l'equació de Schrödinger*

$$\boxed{i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle} \quad (3.5)$$

on \hat{H} és l'operador Hamiltonià del sistema.

El Hamiltonià \hat{H} és l'observable de l'energia del sistema i si el tenim aïllat, significa que el sistema no interacciona amb cap altre sistema i que no es sotmet el sistema a cap mesura. Aplicant l'equació de Schrödinger és immediat veure que l'estat propi del hamiltonià amb valor propi E (l'energia), és

$$\hat{H} |E_i\rangle = E_i |E_i\rangle \implies i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |E_i(t)\rangle = E_i |E_i(t)\rangle$$

tal que la seva evolució temporal ens ve donada per

$$|\psi(t)\rangle = e^{-i\frac{E_i t}{\hbar}} |\psi(t_0)\rangle \quad (3.6)$$

amb t_0 com el temps inicial.

Com aquests estats només varien en una fase global, les seves propietats físiques no variaran en el temps i, per tant, els estats propis de \hat{H} són **estats estacionaris**.

Això ho podem comprovar solucionant l'equació (3.6), doncs

$$|E_i(t)\rangle = e^{-i\frac{E_i t}{\hbar}} |E_i(t_0)\rangle$$

i si avaluem les probabilitats

$$p(a_i|E_i(0)) = |\langle a_i | E_i(0)\rangle|^2 = p(a_i|E_i(t))$$

aleshores, són estats equivalents doncs només varien una fase.

Si avaluem l'evolució temporal, observarem que aquesta és lineal i la podem obtenir fàcilment sigui quin sigui l'estat. Per exemple, si inicialment l'estat del sistema és

$$|\Psi(0)\rangle = \alpha |\psi(0)\rangle + \beta |\phi(0)\rangle$$

al cap d'un temps t serà

$$|\Psi(t)\rangle = \alpha |\psi(t)\rangle + \beta |\phi(t)\rangle$$

Per tant, l'evolució d'un estat arbitrari $|\psi(0)\rangle$ l'obtenim escrivint l'estat en la base pròpia de l'hamiltonià \hat{H}^4 , segons l'expressió (3.6):

$$|\psi(0)\rangle = \sum_i \alpha_i |E_i\rangle \rightarrow t \rightarrow |\psi(t)\rangle = \sum_i \alpha_i e^{-i\frac{E_i t}{\hbar}} |E_i\rangle \quad (3.7)$$

on els $\{|E_i\rangle\}$ són els estats propis de \hat{H} amb valors propis $\{E_i\}$, doncs si recordem del capítol anterior, la descomposició espectral de l'operador hamiltonià ens ve descrit per

$$\hat{H} = \sum_i E_i |E_i\rangle \langle E_i|$$

Una de les particularitats d'aquest operador és que és unitari, doncs l'evolució temporal transforma elements de la base pròpia de l'hamiltonià $\{|E_i\rangle\}$, en vectors que també formen una base ortonormal $\left\{e^{-i\frac{E_i t}{\hbar}} |E_i\rangle\right\}$. Així doncs, podem definir l'operador lineal d'evolució temporal, com un operador unitari tal que

$$\begin{cases} \hat{U}_t = \sum_i e^{-i\frac{E_i t}{\hbar}} |E_i\rangle \langle E_i| \\ \hat{U}_t |\psi(0)\rangle = |\psi(t)\rangle \end{cases} \quad (3.8)$$

⁴La base pròpia del hamiltonià serà la base que diagonalitza \hat{H} .

L'evolució durant un temps t_1 seguida per l'evolució durant un temps t_2 , és equivalent a l'evolució durant un temps $t = t_1 + t_2$, tenint de (3.8)

$$\hat{U}_{t_1} \hat{U}_{t_2} = \hat{U}_{t_1+t_2}$$

A més a més, per temps infinitesimals δt l'equació de Schrödinger es pot expressar com

$$|\psi(t + \delta t)\rangle = \left(\mathbb{I} - i \frac{\hat{H}}{\hbar} \delta t \right) |\psi(t)\rangle$$

A primer ordre en δt , l'operador $U_{\delta t} = \mathbb{I} - i \frac{\hat{H}}{\hbar} \delta t$ és unitari. Aplicant successives transformacions infinitesimals, podem obtenir l'evolució en un temps finit

$$|\psi(t)\rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(\mathbb{I} - i \frac{\hat{H}}{N\hbar} t \right)^N |\psi(0)\rangle = e^{-i \frac{\hat{H}t}{\hbar}} |\psi(0)\rangle$$

és a dir

$$\hat{U}_t = e^{-i \frac{\hat{H}t}{\hbar}} \quad (3.9)$$

on l'operador hamiltonià és el generador d'aquesta transformació d'evolució temporal.

A continuació presentarem algunes propietats interessants d'aquest operador que ja hem anat comentant, però que les formalitzarem.

1. És unitari, el nostre estat inicial és

$$|\psi(t_0)\rangle = \sum_i c_i |c_i\rangle \Rightarrow \langle \psi(t_0) | \psi(t_0)\rangle = 1 = \sum_i p_i = \sum_i |c_i|^2$$

Per tant, el mateix haurà de passar quan el nostre estat evolucioni:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_i c_i(t) |c_i\rangle \Rightarrow \langle \psi(t) | \psi(t)\rangle = 1 = \sum_i p_i(t) = \sum_i |c_i(t)|^2; \forall t$$

Aleshores, podem observar que obviament $U(t, t_0)$ ha de ser unitari:

$$1 = \langle \psi(t) | \psi(t)\rangle = \langle \psi(t_0) | \underbrace{U^\dagger(t, t_0) U(t, t_0)}_{=\mathbb{I}} | \psi(t_0)\rangle = \langle \psi(t_0) | \psi(t_0)\rangle$$

2. Compleix la regla de composició: Si $t_0 < t_1 < t$

$$U(t, t_0) = U(t, t_1) U(t_1, t_0) \Rightarrow U(t_0, t_0) = \mathbb{I}$$

3. Es continua complint l'equació de Schrödinger:

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi; t, t_0\rangle = H(t) |\psi; t, t_0\rangle \Rightarrow i\hbar \frac{d}{dt} U(t, t_0) |\psi, t_0\rangle = H(t) U(t, t_0) |\psi, t_0\rangle$$

Això es compleix $\forall |\psi, t_0\rangle$ i per tant

$$i\hbar \frac{d}{dt} U(t, t_0) = H(t) U(t, t_0)$$

3.5.1 Les visions o imatges de Schrödinger i Heisenberg

Les visions o imatges de Schrödinger i Heisenberg és un estudi d'un sistema segons el paràmetre que evoluciona, si l'estat o l'operador. El resultat és el mateix, però podem fer servir una imatge o una altra segons la nostra conveniència.

En la imatge de Schrödinger, el que evoluciona és l'estat i l'operador resta igual:

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

$$\hat{A} \longrightarrow \hat{A}_S = \hat{A}$$

En canvi, en la imatge de Heisenberg, evoluciona l'operador i l'estat es queda igual:

$$|\psi, t_0\rangle \longrightarrow |\psi\rangle_H = U^\dagger(t, t_0) |\psi; t, t_0\rangle = |\psi, t_0\rangle$$

$$\hat{A} \longrightarrow \hat{A}_H(t) = U^\dagger(t, t_0) \hat{A} U(t, t_0)$$

Ara per ara, només fem aquest breu tastet de les imatges de Schrödinger i

Heisenberg. En unes seccions més endavant, quan parlem de l'evolució dels valors esperats, presentarem també un estudi de l'evolució temporal en la imatge de Heisenberg, observant que s'arriben a les mateixes conclusions, però per camins diferents.

3.6 Formulació dels postulats a partir de la matriu densitat

En l'última secció del darrer capítol, vam introduir el concepte de matriu densitat. Com aquesta representa el conjunt estadístic més general, podem redefinir els postulats anteriors a partir d'aquest nou conjunt:

POSTULAT 1. *Tot sistema físic està associat a un espai de Hilbert \mathcal{H} . L'estat d'aquest sistema està descrit per un operador densitat $\hat{\rho}$, que compleix el següent:*

- $\rho^\dagger = \rho$
- $\text{tr}(\rho) = 1$
- $\rho \geq 0$

Eliminant, d'aquesta manera, que hi hagi una fase global ambigua.

POSTULAT 2. *Tota magnitud física observable (mesurable) d'un sistema físic, és descrita per un operador hermític \hat{A} actuant sobre \mathcal{H} .*

POSTULAT 3 . *Els possibles resultats de la mesura de A són els valors propis de l'operador \hat{A} , $a_i \in \mathbb{R}$:*

$$\hat{A}|a_i\rangle = a_i|a_i\rangle$$

POSTULAT 4 (discrets i continus). *Les probabilitats d'obtenir el valor propi a_i després de la mesura de \hat{A} són:*

- (Cas discret) $Pr(a_i) = \text{tr}(\rho P_i)$
- (Cas continu) $Pr(x_1 < x < x_2) = \text{tr}(\rho P_I)$

on P_i i P_I els vam presentar en els postulats corresponents com els projectors en els medis discret i continu, respectivament.

Després de la mesura el nostre estat serà:

$$\rho \longrightarrow \frac{P_i \rho P_i}{\text{tr}(P_i \rho P_i)}$$

POSTULAT 5 . *El nostre estat ha de complir l'equació de Schrödinger:*

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho(t) = [H(t), \rho(t)]$$

i la matriu identitat evoluciona en el temps igual que un operador:

$$\rho(t) = U \rho(t_0) U^\dagger$$

3.7 Anàlisi estadístic dels resultats

Abans de procedir a veure alguns exemples concrets, veurem alguns conceptes que s'utilitzen amb freqüència al analitzar els resultats de la mesura de la Mecànica Quàntica.

Els postulats ens diuen que una mesura és un esdeveniment on l'aparell de mesura ens dóna un valor a_i (que ve donat per un dels valors propis de l'observable) i on el sistema passa a estar descrit per l'estat propi corresponent $|a_i\rangle$, on per simplicitat hem suposat que A no és degenerat. Tanmateix, els postulats també ens donen la probabilitat que, per un estat donat $|\psi\rangle$, l'aparell de mesura ens retorni un valor donat.

Amb tots aquests conceptes, ens disposem a estudiar l'estadística dels valors que surten en un experiment on mesurem el mateix observable A sobre una sèrie de sistemes tots preparats en el mateix estat $|\psi\rangle$. Imagineu-vos doncs, que tenim una màquina «preparadora» que ens proporciona un sistema en el mateix estat $|\psi\rangle$. Ara enviem el sistema cap el nostre aparell de mesura i aquest ens dóna un resultat, per exemple a_3 . Repetim l'experiment obtenint ara una lectura de l'aparell de a_1 . A base de repetir l'experiment N vegades, podem fer una llista de resultats, per exemple $h = (a_3, a_1, a_5, \dots, a_3)$. A partir d'aquesta llista de N resultats, podem confeccionar un histograma, és a dir, calculem el número de cops n_i que apareix cada valor propi a_i a la llista. Si normalitzem

l'histograma ($f_i = \frac{n_i}{N}$) i anem al límit on realitzem moltes mesures ($N \rightarrow \infty$), trobarem que la freqüència f_i no és altre cosa que la probabilitat⁵ p_i que ens dóna el postulat 4. Fent servir aquest postulat, obtenim que la **mitjana** o **valor esperat** dels resultats de mesurar l'observable A sobre un estat $|\psi\rangle$ és

$$\begin{aligned}\langle A \rangle_\psi &= \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_i \frac{n_i}{N} a_i = \sum_i p_i a_i = \sum_i |\langle a_i | \psi \rangle|^2 a_i = \\ &= \sum_i \langle \psi | a_i \rangle \langle a_i | \psi \rangle a_i = \langle \psi | \left(\sum_i a_i |a_i\rangle \langle a_i| \right) | \psi \rangle = \\ &= \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle\end{aligned}$$

és a dir

$$\boxed{\langle A \rangle_\psi = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle} \quad (3.10)$$

A més a més, també podem escriure l'expressió que dicta la mecànica quàntica per la **variància** dels resultats al voltant del seu valor esperat. Si desenvolupem per definicions:

$$\begin{aligned}(\Delta A)_\psi^2 &= \sum_i p_i (a_i - \langle A \rangle)^2 = \sum_i p_i (a_i^2 + \langle A \rangle^2 - 2a_i \langle A \rangle) = \\ &= // p_i a_i^2 = \langle \hat{A}^2 \rangle, p_i (-2a_i \langle A \rangle) = -2 \langle \hat{A} \rangle^2 // = \\ &= \langle \hat{A}^2 \rangle + \langle A \rangle^2 - 2 \langle \hat{A} \rangle^2 = \langle \hat{A}^2 \rangle_\psi - \langle \hat{A} \rangle_\psi^2 = \\ &= \langle \psi | \hat{A}^2 | \psi \rangle - \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle^2\end{aligned}$$

per tant

$$\boxed{(\Delta A)_\psi^2 = \langle \hat{A}^2 \rangle_\psi - \langle \hat{A} \rangle_\psi^2 = \langle \psi | \hat{A}^2 | \psi \rangle - \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle^2} \quad (3.11)$$

Quan la variància val zero $(\Delta A)^2 = 0$, voldrà dir que la nostra distribució només trindrà un valor. Aleshores, quan $(\Delta A)^2 = 0 \implies |\psi\rangle$ és propi de \hat{A} i per tant $A|\psi\rangle = a_i|\psi\rangle$.

L'arrel quadrada de la variància s'anomena **desviació estàndard**: ΔA .

⁵Notem que la probabilitat p_i no ha de ser necessàriament interpretada com una freqüència relativa. Hi ha altres interpretacions de la probabilitat, com per exemple la Bayesiana, que expressa matemàticament la plausibilitat o propensió de certs esdeveniments, que no depenen de la possibilitat de realitzar infinites vegades el mateix experiment. En principi es pot parlar de la probabilitat del resultat d'un experiment que encara no s'hagi o es pugui realitzar mai. En qualsevol cas, independentment de la interpretació que li donem, es compleix que $p_i = f_i$ per $N \rightarrow \infty$.

Un cop introduïdes aquestes definicions, estudiarem una propietat de mesura en la mecànica quàntica.

3.8 Relació d'indeterminació

A Mecànica Clàssica, és sempre possible assignar o determinar el valor d'una quantitat física amb precisió arbitrària. Això també es compleix a mecànica quàntica, però les diferències sorgeixen quan intentem determinar el valor de dues o més quantitats físiques (o observables). De nou, la mecànica clàssica no posa entrebancs a l'hora de determinar el valor de dues quantitats com per exemple la posició i el moment lineal. A la mecànica quàntica, només certes parelles d'observables es poden determinar simultàniament amb arbitrària precisió. En general, les imprecisions en la mesura (quantificades per la variància dels resultats) de dos observables obeeiran una relació que garanteix que el producte de les variàncies de dos observables tingui un límit inferior que en general serà diferent a zero. Aquesta relació és l'anomenada **relació d'indeterminació**.

TEOREMA: Per tot estat i per tota parella d'observables $\{\hat{A}, \hat{B}\}$, les seves desviacions estàndard $\left(\Delta A = \sqrt{\langle \hat{A}^2 \rangle - \langle \hat{A} \rangle^2}\right)$ compleixen la relació d'indeterminació (DESIGUALTAT DE ROBERTSON):

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2} \left| \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle \right| \quad (3.12)$$

La demostració⁶ es fa a partir dels postulats i, per tant, n'és una conseqüència i no un principi independent. És una demostració fàcil i, per tant, ens saltarem molts passos, doncs en la secció anterior ja hem definit molts d'aquests conceptes. Si considerem que tenim un conjunt d'estats $|\psi\rangle$ i, com a màxim, una meitat l'observem en \hat{A} , tal que $p(a_i|\psi)$ i l'altra meitat l'observem en \hat{B} , tal que $p(b_i|\psi)$, aleshores

$$(\Delta A)^2 (\Delta B)^2 \geq \left| \frac{1}{2} \langle \psi | [A, B] | \psi \rangle \right|^2$$

⁶La presentarem a classe de Problemes, doncs és interessant en molts aspectes matemàtics i conceptes de anti-hermític, desigualtat de Cauchy-Schwarz, valors propis imaginaris purs, etc.

i obtenim el resultat de l'expressió (3.12).

A més a més, dos observables poden ser determinats perfectament *si i només si* els operadors corresponents commuten ($[\hat{A}, \hat{B}] = 0$). En el cas particular de posició i moment es compleix que $[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar\mathbf{I}$, és a dir, no és possible determinar el moment i la posició d'un sistema quàntic amb més precisió de la que permet la relació $\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$. Aquest és el que s'anomena **principi d'indeterminació de Heisenberg** i que vam veure en els «Gedanken-Experiment» amb el microscopi de Heisenberg.

És important clarificar el que ens diu exactament la relació d'indeterminació, doncs de vegades es mal-interpreta. En el cas de la demostració, per exemple, volem mesurar dos observables A i B sobre un estat $|\psi\rangle$. Imagineu que per això disposem d'un conjunt de sistemes tots preparats en el mateix estat quàntic $|\psi\rangle$. Dividim, com ja havíem presentat, el conjunt en dues parts iguals. Si mesurem l'observable A , obtindrem un valor a_i per a cada mesura i sobre cadascun dels sistemes restants mesurem ara l'observable B , obtenint una sèrie de resultats $\{b_i\}$. A partir d'aquestes seqüències de resultats podem calcular els valors esperats $\langle A \rangle_\psi$ i $\langle B \rangle_\psi$, amb les seves respectives variàncies ΔA i ΔB . Les variàncies obtingudes mitjançant aquest procediment, són les que han de complir la relació d'indeterminació. Quedar clar així que la imprecisió en els valors obtinguts no és a causa de la pertorbació de la mesura quàntica, ja que les mesures es fan sobre sistemes diferents malgrat els hem preparat en el mateix estat $|\psi\rangle$. Per tant, les indeterminacions són una **propietat intrínseca de tot estat quàntic**.

En algunes situacions, ens podem trobar amb la relació $\Delta A \Delta B \geq \left| \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle \right|$, on el límit inferior és el doble de gran que en l'expressió (3.12). Aquesta relació es dóna en una situació diferent a la del teorema anterior. La relació que tractem en aquest moment s'obté quan s'intenta mesurar els dos observables sobre *un sol sistema*. Per exemple, es pot intentar mesurar la posició i el moment d'un electró simultàniament, mesurant la posició de l'electró mitjançant la difracció d'un fotó (microscopi de Heisenberg) i tot seguit mesurar el seu moment. Per tal de determinar la posició amb molta precisió, cal que la llum tingui una longitud d'ona molt petita. En conseqüència, per l'expressió (1.12) els fotons amb longitud d'ona molt petita, tenen un moment lineal molt gran. Així doncs, després del xoc, el fotó pot cedir part del seu moment lineal a l'electró i, per tant, el moment de l'electró pot variar considerablement; tenint una indeterminació en el moment més gran quan més gran sigui la precisió amb la que mesurem. Aquí, doncs, les indeterminacions seran més grans ja que a part de les indeterminacions intrínseques a l'estat, també entra en joc l'efecte de la mesura de l'estat,

tenint $\Delta x \Delta p \geq \hbar$.

3.9 Evolució dels valors esperats

Si ara calculem com canvia un valor esperat en el temps utilitzant el Postulat 5 i la versió en el seu espai de Hilbert dual dels bras, podem considerar que l'estat utilitzat en la secció 3.7. ara varia en el temps $|\psi\rangle = |\psi(t)\rangle$:

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle_{\psi(t)} = \frac{d}{dt} \langle \psi(t) | \hat{A} | \psi(t) \rangle = \left(\frac{d \langle \psi(t) |}{dt} \right) \hat{A} | \psi(t) \rangle + \langle \psi(t) | \hat{A} \left(\frac{d | \psi(t) \rangle}{dt} \right)$$

treballem les dues parts que sumen:

- De l'equació de Schrödinger : $\frac{d|\psi\rangle}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \hat{H} |\psi(t)\rangle$
- Fem † al punt anterior: $\left(\frac{d\langle\psi|}{dt} \right)^\dagger = \left(\frac{1}{i\hbar} \hat{H} |\psi(t)\rangle \right)^\dagger \implies \frac{d\langle\psi|}{dt} = -\frac{1}{i\hbar} \langle\psi(t)| \hat{H}$

Per tant, podem escriure fàcilment

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle_{\psi(t)} = -\frac{1}{i\hbar} \langle \psi(t) | \hat{H} \hat{A} | \psi(t) \rangle + \frac{1}{i\hbar} \langle \psi(t) | \hat{A} \hat{H} | \psi(t) \rangle$$

i per definició de commutació obtenim

$$\boxed{\frac{d}{dt} \langle A \rangle_{\psi(t)} = \frac{1}{i\hbar} \langle \psi(t) | [\hat{A}, \hat{H}] | \psi(t) \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [A, H] \rangle_{\psi}} \quad (3.13)$$

Observem que per a tot *estat estacionari* $|\psi\rangle$ es verifica que $\frac{d}{dt} \langle A \rangle_{\psi} = 0$, essent A qualsevol observable. A més a més, si \hat{A} commuta amb \hat{H} , $[\hat{A}, \hat{H}] = 0$, aleshores l'observable A és *constant del moviment* i, per tant, per a tot estat $|\psi\rangle$ (estacionari o no) $\frac{d}{dt} \langle A \rangle_{\psi} = 0$.

En corol·lari, podríem dir que

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle_{\psi} = 0 \implies \begin{cases} [\hat{A}, \hat{H}] = 0 \\ \text{i/o} \\ H |\psi\rangle = E |\psi\rangle \end{cases}$$

és a dir, o A és constant del moviment, o $|\psi\rangle$ és estacionari, o ambdues coses a la vegada.

També podem observar que la probabilitat de que ens surti un valor a_i , és a dir, la seva amplitud, és **constant en el temps**:

$$p(a_i) = \left| \alpha_i e^{-i \frac{E_i t}{\hbar}} \right|^2 = |\alpha_i|^2$$

És interessant notar la analogia amb el formalisme hamiltonià clàssic i mitjançant els claudàtors de Poisson⁷ :

$$\frac{d}{dt} \mathcal{A} = \sum_i \left(\frac{\partial \mathcal{A}}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \mathcal{A}}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = \sum_i \left(\frac{\partial \mathcal{A}}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial \mathcal{A}}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) \equiv \{\mathcal{A}, H\}_{C.P}$$

Relacionant els claudàtors de Poisson de mecànica clàssica amb els commutadors de la física quàntica, es presenta el **PRINCIPI DE CORRESPONDÈNCIA**, el qual intenta connectar la mecànica quàntica amb la clàssica. No entrarem en detalls, però podem presentar una petita pinzellada dels detalls d'aquest principi.

La idea principal és agafar les variables clàssiques q i r , juntament amb els observables Q i R i aleshores es compleix

$$[Q, R] = i\hbar \{q, r\}_{C.P}$$

Sovint es presentava aquest principi com un postulat més, però la mecànica quàntica no es fonamenta sobre la física clàssica. Tenim observables quàntics com per exemple l'spin, sense anàleg clàssic. De fet no està ni molt menys clar quin límit s'ha de fer per recuperar la mecànica clàssica a partir de la mecànica quàntica, doncs la transició del món microscòpic al macroscòpic continua sent una de les grans preguntes obertes de la Física i aquest principi es pot fer servir com una prescripció, amb els seus inconvenients, per quantitzar sistemes clàssics.

En tot moment de l'estudi d'aquesta secció, hem considerat que l'observable A no depèn explícitament del temps. Tal i com hem vist amb anterioritat, aquest cas és el de considerar la visió o la imatge de Heisenberg. Aleshores,

⁷Els quals els vàrem veure a les notes de «Mecànica Clàssica» quan vam treballar la Mecànica Analítica.

l'operador A en aquesta imatge evoluciona de la següent manera

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} A_H(t) &= i\hbar \frac{d}{dt} (U^\dagger A_S(t) U) = i\hbar \left(\frac{d}{dt} U^\dagger \right) A_S U + i\hbar U^\dagger \left(\frac{d}{dt} A_S \right) U + \\ &+ i\hbar U^\dagger A_S \left(\frac{d}{dt} U \right) = -U^\dagger H_S A_S U + i\hbar U^\dagger \left(\frac{\partial}{\partial t} A_S \right) U + \\ &+ U^\dagger A_S H_S U = U^\dagger [A_S, H_S] U + i\hbar U^\dagger \left(\frac{\partial}{\partial t} A_S \right) U = (*) \end{aligned}$$

on els subíndex H i S indiquen la imatge de Schrödinger i de Heisenberg.

Si ara afegim que $U^\dagger U = \mathbf{I}$, l'expressió anterior ens quedarà simplificada, tal que

$$\begin{aligned} (*) &= -U^\dagger H_S U U^\dagger A_S U + i\hbar U^\dagger \left(\frac{\partial}{\partial t} A_S \right) U + U^\dagger A_S U U^\dagger H_S U = \\ &= -H_H A_H + A_H H_H + i\hbar U^\dagger \left(\frac{\partial}{\partial t} A_S \right) U = [A_H, H_H] + i\hbar U^\dagger \left(\frac{\partial}{\partial t} A_S \right) U \end{aligned}$$

Així doncs, finalment obtenim

$$\frac{d}{dt} A_H(t) = \frac{1}{i\hbar} [A_H(t), H_H(t)] + U^\dagger \frac{\partial}{\partial t} A_S U \quad (3.14)$$

i per operadors explícitament constants en el temps

$$\frac{d}{dt} A_H(t) = \frac{1}{i\hbar} [A_H(t), H_H(t)]$$

L'expressió (3.14) és l'anomenada equació del moviment de Heisenberg. A continuació presentarem algunes observacions d'aquesta expressió:

- L'equació del moviment de Heisenberg és formalment idèntica a l'equació del moviment hamiltoniana de la física clàssica:

$$\frac{d}{dt} A^{(cl)} = \{A, H\}_{C.P}$$

on aquest operador depèn de p i q ($A(p, q)$) i, a partir de la definició de

claudàtor de Poisson, podriem fer la següent analogia:

$$\{A, H\}_{C.P} = \frac{1}{i\hbar} [A, H]$$

tal i com havíem vist al principi de correspondència.

- Per les matrius densitats depenents del temps ($\rho(t)$), tenim una igualtat idèntica a la dels operadors:

$$\frac{d}{dt}\rho(t) = \frac{1}{i\hbar} [H, \rho]_{C.P}$$

Com a conseqüència, ara tenim una forma més general del TEOREMA D'EHRENFEST⁸, on l'evolució temporal del nostre operador vindrà determinada per

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle_\psi = \frac{1}{i\hbar} \langle [A, H] \rangle_\psi + \left\langle \frac{\partial \hat{A}_S(t)}{\partial t} \right\rangle_\psi \quad (3.15)$$

És important tenir clar que els dos primers termes es calculen com si estiguéssim a la imatge de Heisenberg, on són els operadors els que varien amb el temps i el darrer terme, són els estats als qui li hem d'aplicar l'operador unitari tal que

$$\left\langle \frac{\partial \hat{A}_S(t)}{\partial t} \right\rangle_\psi = \langle \psi, t_0 | U^\dagger \frac{\partial \hat{A}_S}{\partial t} U | \psi, t \rangle = \langle \psi, ; t, t_0 | \frac{\partial \hat{A}_S}{\partial t} | \psi; t, t_0 \rangle$$

Una altra conseqüència la trobem relacionada amb les lleis de conservació. Suposem que tenim un operador \hat{A} explícitament independent del temps $\frac{\partial \hat{A}_S}{\partial t} = 0$, aleshores si aquest operador commuta amb el hamiltonià, aquest operador serà una constant del moviment⁹:

$$\frac{d}{dt} A_H = 0 \Leftrightarrow [H, A] = 0$$

3.10 Compatibilitat i commutació entre observables

Definim **compatibilitat** o que dos o més observables són compatibles si admeten un mateix conjunt complet de vectors propis, és a dir, una base pròpia comuna a tots els observables: Si $A |c_i\rangle = a_i |c_i\rangle$ i $B |c_i\rangle = b_i |c_i\rangle$; A i B són

⁸Aquest teorema el veurem al capítol següent, en la Part II de les notes.

⁹Aquesta conseqüència ja l'havíem vist a l'inici de la secció d'evolució dels valors esperats.

compatibles.

Tots aquests aspectes els vam veure a la secció 3.4. corresponent al quart Postulat. No obstant això, formalitzarem el que vam dir amb uns teoremes:

- **TEOREMA COMPATIBILITAT:** *"A i B són compatibles si i només si A i B commuten: $[A, B] \equiv AB - BA = 0$. Aleshores aquests dos observables comparteixen una base pròpia i, per tant, existeix una base comuna que diagonalitza a A i B."*
- **TEOREMA D'INCOMPATIBILITAT:** *"Si A i B són incompatibles, aquests dos observables no commutaran: $[A, B] \equiv AB - BA \neq 0$. Aleshores, no tenen cap base pròpia en comú i no els podem diagonalitzar simultàniament."*

Aquest darrer teorema és important, doncs si són incompatibles, se'ns presentarà el principi d'indeterminació presentat a l'expressió (3.12).

3.10.1 Conjunt complet d'observables que commuten

Quan dos observables són compatibles, l'ordre en què fem les mesures de A i B, per exemple, sobre un estat és indiferent, la mesura que fem de A no afectarà al resultat de la mesura que fem de B. Per tant, un conjunt d'observables A, B, C, ... que són compatibles entre ells, és a dir, que tots commuten de dos en dos ($[A, B] = 0$; $[B, C] = 0$; $[A, C] = 0$; ...) i la base que tots tenen en comú és única (si s'ha trencat tota degeneració); formen un **Conjunt Complet d'Observables que Commuten (CCOC)**. Els vectors d'aquesta base comuna descriuen estats amb valors perfectament determinats a_i, b_j, c_k, \dots dels observables A, B, C, ...i, com a mínim, amb algun d'aquests valors diferents. Així doncs, la nostra base completa estarà definida per els operadors següents

$$\begin{aligned}\hat{A} |a_i, b_j, c_k, \dots\rangle &= a_i |a_i, b_j, c_k, \dots\rangle \\ \hat{B} |a_i, b_j, c_k, \dots\rangle &= b_j |a_i, b_j, c_k, \dots\rangle \\ \hat{C} |a_i, b_j, c_k, \dots\rangle &= c_k |a_i, b_j, c_k, \dots\rangle \\ &\vdots\end{aligned}$$

que formen un CCOC.

Si coneixem aquests valors determinats a_i, b_j, c_k, \dots , coneixem l'estat i vice-versa; és el màxim que ens podem acostar al llistat de valors clàssic.

Ara tornarem breument a l'EXEMPLE 3.1., doncs és un bon moment per reprendre el cas degenerat i avaluar qualitativament el CCOc d'un sistema.

EXEMPLE 3.1.2

Segons el nostre exemple que ja havíem presentat, en l'estat no degenerat tindrem un únic estat

$$a_2 = 2 \implies |a_2\rangle$$

però si ens trobem en el degenerat, la resposta serà una combinació de dos estats

$$1 \implies |\psi\rangle = \alpha |a_1\rangle + \beta |a_3\rangle$$

Per tant, hem d'anar fent preguntes intentant no variar l'estat de la primera pregunta. Al cap i a la fi és com jugar al «¿Quién es quién?» i per no variar l'estat, hem d'intentar que les preguntes commutin. D'aquesta manera definíem una base completa amb un CCOc.

Tornant a l'exemple, el nostre operador A era

$$\hat{A} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Si ara tenim un altre operador que commuta amb A : $\hat{B} = \begin{pmatrix} 3 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$, si

preguntem a $a=2$, ho sabem que és a_2 en \hat{A} , doncs és el cas no degenerat. En canvi, si ho preguntem per a $a=1$, tenim un subconjunt degenerat i hem de preguntar a \hat{B} per poder distinguir de quin es tracta: $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$; $\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ o bé una

combinació lineal d'observables $\begin{pmatrix} \alpha \\ 0 \\ \beta \end{pmatrix}$.

Per acabar, si un dels observables del CCOc és el hamiltonià, la base comuna a tots ells és la formada pels estats estacionaris que no evolucionen i, independent-

ment, tots els altres observables són constants del moviment. Si coneixem tots els valors propis que caracteritzen cada vector d'aquesta base («bons números quàntics»), aquest vector quedarà determinat i tindrà les mateixes propietats físiques per a tot instant de temps t i variarà amb la fase global $e^{-iEt/\hbar}$, però mai amb una relativa. Així passarà, per exemple, en el cas de l'àtom d'hidrogen, on els tres «bons números quàntics» n, l, m ; fixen inambiguament tot l'estat del sistema.

3.11 Matrius de Pauli

En el primer capítol de les notes, explicàvem alguns experiments que es van dur a terme a principis del segle passat i que van ser importants en el naixement de la mecànica quàntica. Cap al final d'aquest, vam estudiar l'experiment del Stern-Gerlach. Aquest experiment il·lustra els postulats en un sistema de dos nivells (espai de Hilbert de dues dimensions) i la mesura no succeeix fins que l'electró no es detecta. Existeix una complementarietat en les mesures seqüencials, doncs després del Stern-Gerlach els camins up/down es poden tornar a juntar reversiblement.

Com bé havíem vist en l'experiment, ens mesura el molt que està orientat el moment angular magnètic al camp magnètic aplicat en la direcció vertical, la qual assignem com a *eix* z . El moment angular magnètic total intrínsec de l'electró, serà proporcional a l'observable de l'spin $\vec{\mu} \propto \vec{S}$ i el sistema és un observable que mesura μ_z . Per tant, al mesurar-ho, van trobar que la distribució no era homogènia, sinó que tenia dos pics en els extrems superior i inferior, tal que $S_z = \pm \frac{\hbar}{2}$, aleshores:

$$\hat{S}_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (3.16)$$

De l'expressió (3.16) podem definir $|\uparrow\rangle \equiv \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ com aquell estat que ens dóna $+\frac{\hbar}{2}$ amb probabilitat 1 i $|\downarrow\rangle \equiv \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ com aquell estat que ens dóna $-\frac{\hbar}{2}$ amb probabilitat 1. Aleshores, la resta d'estats ens vindran determinats per una combinació lineal dels dos estats, tal que $|\psi\rangle = \alpha|\uparrow\rangle + \beta|\downarrow\rangle$ i la probabilitat ens vindrà determinada per $Pr(S_z = +\frac{\hbar}{2}|\psi\rangle) = |\langle\uparrow|\psi\rangle|^2 = |\alpha|^2$ i $Pr(S_z = -\frac{\hbar}{2}|\psi\rangle) = |\langle\downarrow|\psi\rangle|^2 = |\beta|^2$.

A més a més, podem fer servir altres bases, per exemple:

$$\left\{ |+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |\uparrow\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |\downarrow\rangle ; |-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |\uparrow\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} |\downarrow\rangle \right\}$$

i per tant

$$|\psi\rangle = \gamma |+\rangle + \delta |-\rangle$$

i la probabilitat és γ quan a un observable \hat{A} li apliquem un estat $Pr(A|\psi) = |\gamma|^2 = |\langle + | \psi \rangle|^2$. Així doncs, γ i δ seran

$$\left\{ \begin{array}{l} \gamma = \langle + | \psi \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = \boxed{\gamma = \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha + \beta)} = \\ = \frac{1}{\sqrt{2}} (\langle \uparrow | + \langle \downarrow |) (\alpha |\uparrow\rangle + \beta |\downarrow\rangle) \\ \delta = \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha - \beta) \end{array} \right.$$

Ara podem realitzar el mateix experiment, però enlloc d'estar orientat a l'eix z , ho farem en l'eix x , tenint que $S_x = \pm \frac{\hbar}{2}$, amb l'operador corresponent:

$$\hat{S}_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.17)$$

En aquest cas, els estats possibles els podem representar de la següent manera:

$$\begin{aligned} |+\rangle_x &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \\ |-\rangle_x &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Ara ens podem preguntar que què passaria si ara volguéssim saber si es pot anar amunt o avall. A la Figura 3.2. fem una representació gràfica dels processos de mesura d'aquests observables:

Que no es mantingui la pregunta inicial al variar d'observable, significa que no commuten i, per tant, els operadors de l'spín \hat{S} no formen un CCOC, doncs

$$[\hat{S}_x, \hat{S}_z] \neq 0$$

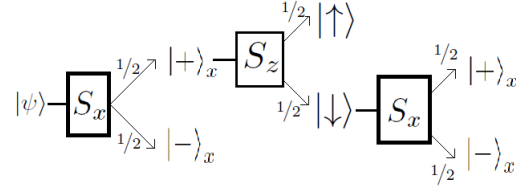


Figura 3.2: Si introduïm un estat $|\psi\rangle$ en l'observable S_x , ens pot sortir amb probabilitat $1/2$ l'estat $|+\rangle_x$ o bé $|-\rangle_x$. Considerem que obtenim $|+\rangle_x$ i ara introduïm aquest estat a l'observable S_z , tenint que amb probabilitat $1/2$ ens sortirà o bé l'estat $|\uparrow\rangle$ o bé $|\downarrow\rangle$. Sigui quin sigui l'estat de sortida, si el tornem a introduir a l'observable S_x obtindrem altra vegada amb probabilitat $1/2$ l'estat $|+\rangle_x$ o bé $|-\rangle_x$. Per tant, no manté la pregunta inicial i al variar d'observable distorsionem el sistema.

De fet, en general la commutació d'aquests operadors ens ve determinada per

$$[\hat{S}_i, \hat{S}_j] = 2i\epsilon_{ijk}\hat{S}_k \quad (3.18)$$

on hem introduït el **tensor de Levi-Civita**, que ve definit per

$$\epsilon_{ijk} = \begin{cases} +1, & \text{si } (i, j, k) \text{ és } (1, 2, 3); (2, 3, 1); (3, 1, 2) \\ -1, & \text{si } (i, j, k) \text{ és } (3, 2, 1); (1, 3, 2); (2, 1, 3) \\ 0, & \text{si } i = j; \text{ o } j = k; \text{ o } i = k \end{cases} \quad (3.19)$$

Tornant als operadors, només ens falta definir, segons els tres eixos espacials, l'operador \hat{S}_i i els seus vectors i valors propis en l'eix y :

$$\hat{S}_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad (3.20)$$

Tenint com a valors propis de l'observable $S_y = \pm \frac{\hbar}{2}$ i en aquest cas, els estats possibles del sistema són:

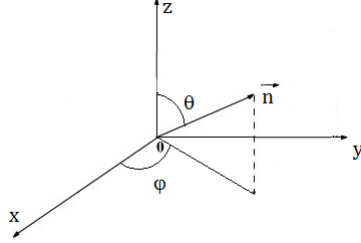
$$\begin{aligned} |+\rangle_y &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} \\ |-\rangle_y &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Finalment, les matrius $\hat{\sigma}_{x,y,z}$ tal que $\hat{S}_{x,y,z} = \frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_{x,y,z}$, corresponent a cada observable de l'spín, són les anomenades **MATRIUS DE PAULI**:

$$\boxed{\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}} \quad \boxed{\hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}} \quad \boxed{\hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}} \quad (3.21)$$

3.11.1 Operador $\hat{S}_{\vec{n}}$. Orientació intermitja del nostre aparell.

Considerem ara una orientació intermitja del nostre aparell Stern-Gerlach, per exemple, la que indiquem a continuació:



Aleshores, el nostre vector \vec{n} vindrà definit per les coordenades

$$\begin{aligned} n_x &= \sin(\theta) \cos(\varphi) \\ n_y &= \sin(\theta) \sin(\varphi) \\ n_z &= \cos(\theta) \end{aligned}$$

Així doncs, l'operador més general en l'orientació, és a dir, l'operador spin més general és

$$\begin{aligned} \hat{S}_{\vec{n}} &= \frac{\hbar}{2} \vec{n} \vec{\sigma} = \frac{\hbar}{2} \vec{n} \begin{pmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \end{pmatrix} = \vec{n} \cdot \vec{S} = \sum_{i=\{x,y,z\}} n_i \hat{S}_i = \\ &= \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \cos(\theta) & (\sin(\theta) \cos(\varphi) - i \sin(\theta) \sin(\varphi)) \\ (\sin(\theta) \cos(\varphi) + i \sin(\theta) \sin(\varphi)) & -\cos(\theta) \end{pmatrix} = \\ &\boxed{\hat{S}_{\vec{n}} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \cos(\theta) & \sin(\theta) e^{-i\varphi} \\ \sin(\theta) e^{i\varphi} & -\cos(\theta) \end{pmatrix}} \quad (3.22) \end{aligned}$$

on els seus valors propis seran $S_{\vec{n}} = \pm \frac{\hbar}{2}$ i els seus vectors propis (estats del sistema)¹⁰:

$$\begin{aligned} |+\rangle_{\vec{n}} &= \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) e^{-i\varphi/2} \\ \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) e^{i\varphi/2} \end{pmatrix} \\ |-\rangle_{\vec{n}} &= \begin{pmatrix} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) e^{-i\varphi/2} \\ -\cos\left(\frac{\theta}{2}\right) e^{i\varphi/2} \end{pmatrix} \end{aligned}$$

i a partir dels estats propis del sistema, podem reconstruir l'expressió (3.22) en la seva descomposició espectral com:

$$\hat{S}_{\vec{n}} = \frac{\hbar}{2} (|+\rangle_n \langle +|_n - |-\rangle_n \langle -|_n) \quad (3.23)$$

Observem que ens queden dos paràmetres independents, igual que en $|\psi\rangle = \alpha |\uparrow\rangle + \beta |\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}$, tal que $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$; doncs d'inici, tenim quatre paràmetres independents, dos reals ($\alpha, \beta \in \mathbb{R}$) i dos complexos ($\alpha, \beta \in \mathbb{C}$); però com per a tot α, β existeixen θ, φ , tal que $|\psi\rangle = |+\rangle_{\vec{n}}$, tenim que la fase global i la normalització ens redueixen el sistema a dos variables independents.

Qualsevol estat d'un sistema el podem orientar de tal manera que podem predir el resultat. Això només ho podem realitzar i serà vàlid per partícules d'spín $1/2$. En aquest cas, $|+\rangle_{\vec{n}}$ i $|-\rangle_{\vec{n}}$ són uns estats genèrics, tal que $|+\rangle_{\vec{n}} \equiv |+\vec{n}\rangle$ i $|-\rangle_{\vec{n}} = |-\vec{n}\rangle$.

Per tant, donat $|\vec{n}\rangle$ podem determinar la matriu de Pauli en l'observable z . Per fer-ho, utilitzarem els projectors $P_{+1} = |+\vec{n}\rangle\langle +\vec{n}|$ i $P_{-1} = |-\vec{n}\rangle\langle -\vec{n}|$, tal que

$$\langle \sigma_z \rangle_{\vec{n}} = 1P_{+1} + (-1)P_{-1} = \left| \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \right|^2 - \left| \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \right|^2 = \cos(\theta) = n_z$$

Si ara ho fem per l'observable en x :

$$\langle \sigma_x \rangle_{\vec{n}} = \langle \vec{n} | \sigma_x | \vec{n} \rangle = \langle \vec{n} | \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} | \vec{n} \rangle = \sin(\theta) \cos(\varphi) = n_x$$

i per l'eix y obtindríem n_y . Per tant, observem que són els mateixos n_x, n_y, n_z que teníem al principi.

A continuació, presentarem un exemple per avaluar què passa si introduïm un

¹⁰Recordem que és molt fàcil trobar un estat del sistema quan ja en sabem un, doncs si $|\psi\rangle = \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}$ l'altre estat del sistema serà $|\psi^*\rangle = \begin{pmatrix} \beta^* \\ -\alpha^* \end{pmatrix}$

camp magnètic al nostre spín orientat. Observarem que l'estat variarà i, a més a més, avaluarem l'evolució temporal del sistema.

EXEMPLE 3.3.

Si apliquem un camp magnètic en l'eix z, el hamiltonià del sistema ens ve determinat per

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu_z B_z$$

Ara podem introduir el concepte de **MAGNETÓ DE BOHR**:

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} \quad (3.24)$$

per tant

$$H = -\mu_B B \sigma_z = -\mu_B B \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = -\frac{1}{2} \hbar \omega \sigma_z$$

on aquesta ω correspon a

$$\omega = \frac{2\mu_B B}{\hbar}$$

Aleshores, els estats propis del hamiltonià no evolucionen, doncs $|\uparrow\rangle \rightarrow t \rightarrow e^{-i\frac{\omega t}{2}} |\uparrow\rangle$; $|\downarrow\rangle \rightarrow t \rightarrow e^{i\frac{\omega t}{2}} |\downarrow\rangle$. Aleshores, si tenim una combinació lineal d'ambdós estats ($|\psi\rangle = \alpha |\uparrow\rangle + \beta |\downarrow\rangle$), la seva evolució temporal serà $|\psi(t)\rangle = \alpha e^{-i\frac{\omega t}{2}} |\uparrow\rangle + \beta e^{i\frac{\omega t}{2}} |\downarrow\rangle$; on hi haurà una fase relativa que sí depèn del temps.

Si ara agafem l'estat $|\vec{n}\rangle$ i el fem evolucionar:

$$\begin{pmatrix} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) e^{-i\varphi/2} e^{-i\frac{\omega t}{2}} \\ \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) e^{i\varphi/2} e^{i\frac{\omega t}{2}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) e^{-i/2(\varphi+\omega t)} \\ \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) e^{i/2(\varphi+\omega t)} \end{pmatrix} = |\vec{n}'\rangle$$

tal que

$$\vec{n}' = \begin{cases} \theta' = \theta \\ \varphi' = \varphi + \omega t \end{cases}$$

és a dir, varia donant una volta en l'eix z (precessió^a) i en aquest cas

$$\hat{U}_t = e^{-i\frac{\hat{H}}{\hbar}t} = e^{-i\frac{\omega}{2}t\sigma_z}$$

Aleshores, en una orientació arbitrària, tenim $\hat{U}_{0,\vec{n}} = e^{-i\frac{\theta}{2}\hat{\sigma}_{\vec{n}}}$ i és la **rotació d'un angle θ al llarg de l'eix \vec{n}** .

^aConeguda com la PRECESSIÓ DE LARMOR

Part III

Mecànica Ondulatòria

En aquest tercer bloc de les notes estudiarem la Mecànica Ondulatòria o de Schrödinger. Primer de tot farem un estudi d'aquesta en una dimensió i després l'extrapolarem a tres dimensions, doncs és el món en el què vivim. Presentarem la reformulació dels postulats, la representació de coordenades i moments, valors esperats i l'equació d'Schrödinger. Juntament amb la densitat de corrent i l'equació de continuïtat, presentarem la primera joguina quàntica: El pou quadrat infinit i altres sistemes en els què presentarem condicions de frontera per a determinar les equacions que el descriuen (també avaluarem el pou quadrat i finit, les barreres de potencial, l'efecte túnel, les partícules lliures...) i estudiarem l'únic sistema físic que sabem resoldre exactament: L'oscil·lador harmònic.

Quan ens endinsem en la mecànica ondulatòria tridimensional, presentarem els operadors i els observables corresponents, valors propis i funcions pròpies i les joguines quàntiques tridimensionals corresponents, juntament amb un estudi de l'oscil·lador harmònic tridimensional.

Capítol 4

Mecànica Ondulatòria

Unidimensional

Fins ara hem vist que són els espais de Hilbert i les propietats bàsiques dels operadors lineals que actuen en ells. També mitjançant els postulats, hem establert la relació que hi ha entre aquests objectes matemàtics i el món físic microscòpic. Per simplificar, però, ho hem fet tot en espais de Hilbert de dimensió finita. Hi ha situacions, on els estats del sistema viuen en un espai de dimensió infinita. Malgrat que moltes de les propietats que trobem a dimensió finita es segueixen complint a dimensió infinita, hi ha un parell d'excepcions que cal comentar. Veurem que l'extensió a dimensió infinita és raonablement directa. Tot i així, cal saber que una presentació rigorosa de les suposicions matemàtiques que requereix aquest tractament, fa servir eines matemàtiques força sofisticades que els físics prenem prestades.

En aquest capítol, estudiarem el sistema de dimensió infinita corresponent al sistema d'una partícula puntual a l'espai.

4.1 Postulats i eines bàsiques

Pel Postulat 1, un ket $|\psi\rangle$ passa a ser una **funció d'ona** $\psi(x)$, que especifica completament l'estat del sistema en un instant t_0 .

Així doncs, partir d'ara, considerarem els estats del nostre espai de Hilbert \mathcal{H} representats en una base contínua $\{x\}_{x \in \mathbb{R}}$. Com hem vist en capítols anteriors, l'espai de Hilbert és un espai vectorial sobre el conjunt dels complexos i per tant les components d'un vector $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ seran complexes, de manera que

per a cada x tindrem un nombre complex i aquest vindrà donat per la funció

$$\begin{aligned}\psi: \mathbb{R} &\longrightarrow \mathbb{C} \\ x &\longmapsto \langle x | \psi \rangle\end{aligned}$$

A més a més, com les funcions d'ona $\psi(x)$ són funcions complexes de variable real x ; requerirem que la funció sigui de quadrat sumable o integrable i concretament que ψ estigui normalitzada. Per tant, el nostre espai de Hilbert ara serà \mathcal{L}^2 , tal que $\psi(x) \in \mathcal{L}^2$ i $\int_{\mathbb{R}} \psi^*(x) \psi(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx \leq \infty$.

4.1.1 Representació de coordenades o de posició

Fins ara en dimensió finita teníem que un estat ens venia determinat per

$$|\psi\rangle = \sum_{i=1}^n c_i |e_i\rangle = \begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix}$$

amb $c_i = \langle e_i | \psi \rangle$.

Però com el nostre espai de Hilbert ara té dimensió infinita i no numerable, en notació de Dirac, la funció $\psi(x)$ és una representació de coordenades o de posicions del nostre estat $|\psi\rangle$, que passen a ser representats com

$$|\psi\rangle = \underbrace{\int dx |x\rangle \langle x|}_{=\mathbb{I}} |\psi\rangle = \int \langle x | \psi \rangle |x\rangle dx = \int \psi(x) |x\rangle dx$$

on $\psi(x)$ és l'amplitud de probabilitat davant la posició.

Segons aquesta representació, és fàcil comprovar que ψ és lineal. A més a més, directament per la definició es compleix que $\psi^*(x) = \langle \psi | x \rangle$.

Recordem que en una base finita, havíem definit el producte intern entre dos vectors a partir de l'expressió (2.6). Mantenint la mateixa idea, considerem:

$$\langle \phi | \psi \rangle = \langle \phi | \underbrace{\int dx |x\rangle \langle x|}_{=\mathbb{I}} |\psi\rangle = \langle \phi | \mathbb{I} | \psi \rangle = \int \langle \phi | x \rangle \langle x | \psi \rangle dx = \int \phi^*(x) \psi(x) dx$$

Equivalentment podem fer el producte amb la representació en la base de les x , cosa que ens mostra que podem treballar amb funcions d'ona en comptes de

treballar amb *bras* i *kets*:

$$\begin{aligned}
 |\psi\rangle &= \int \psi(x) |x\rangle dx; \quad |\phi\rangle = \int \phi(x) |x\rangle dx \\
 \langle\phi|\psi\rangle &= \int \phi^*(x) \langle x| dx \int \psi(x) |x\rangle dx = \iint dx dx' \phi^*(x) \psi(x) \overbrace{\langle x|x'\rangle}^{\delta(x-x')} \\
 &= \int \phi^*(x) \psi(x) dx
 \end{aligned}$$

on hem introduït el concepte de delta de Dirac¹. Algunes propietats d'aquesta són:

1. $\delta_{x_0}(x)$ és integrable i integrada en tot l'espai dona 1.
2. $\delta_{x_0}(x) \notin \mathcal{L}^2$. Aquest fet ens diu que $|x\rangle \notin \mathcal{H}$. No hi ha cap estat amb una x ben definida! Per tant, les posicions són impròpies.
3. $\delta_{x_0}(x)$ és derivable.

Si projectem el nostre estat $|\psi\rangle$ sobre el vector de la base $|x_0\rangle$, tal i com hem definit el producte intern del nostre espai de Hilbert, tenim:

$$\langle x_0|\psi\rangle = \int \delta_{x_0}^*(x) \psi(x) dx = \psi(x_0)$$

doncs introduïnt la delta de Dirac, tenim per construcció $\langle x_0|\psi\rangle = \psi(x_0)$.

Introduïm la delta de Dirac doncs, com que per definició, projectar sobre un *bra* $\langle x_0|$ ens dona el valor de la funció avaluada en aquest punt ($\psi(x_0)$), necessitàvem una funció que això ho fes coherent amb la definició del producte intern i aquesta funció és la delta de Dirac. De manera que $\langle x|x_0\rangle = \delta_{x_0}(x) = \delta(x-x_0)$. A més a més, si avaluem la norma $\int |\delta(x)|^2 dx = \int \delta(x)\delta(x) dx = \delta(0)$; divergeix. Per tant, els estats $|x\rangle$ no són normalitzables i es compleix la propietat 2. Aquests estats $|x\rangle$ no són de sentit físic, doncs no poden estar exactament en x , sinó que segueixen una distribució de probabilitat al voltant de x . Aquests estats són els anomenats **ESTATS IMPROPIS** «RIGGLED HILBERT SPACE» i equipem \mathcal{H} amb els estats impropis.

Així doncs, ja estem parlant d'una nova base en l'espectre continu, concretament de la base de les coordenades o la posició que ens generen l'espai de les x . Per tant, X serà l'observable de l'espai de les x tal què $X|x\rangle = x|x\rangle$ i $\langle x'|X|x\rangle = \langle x'|x\rangle x = \delta(x-x')x$. Aleshores, d'aquesta manera es compleixen

¹El podem trobar explicat a les notes d'Electromagnetisme

les propietats bàsiques d'una base ortonormal:

$$\langle x | x' \rangle = \begin{cases} 1 & \text{si } x = x' \\ 0 & \text{si } x \neq x' \end{cases}$$

Probabilitat

Al trobar-nos en una base impròpia, no té sentit parlar de la probabilitat $Pr(x_0)$ de trobar una partícula en una posició x_0 determinada, tal i com havíem dit. Així doncs, parlarem de densitat de probabilitat en x_0 com $\rho(x_0)$, el què vol dir la probabilitat de trobar la partícula en un valor de $x \in [x_0, x_0 + dx]$. Aquest valor el definim com

$$\frac{dPr(x_0)}{dx} = \rho(x_0) = |\langle x_0 | \psi \rangle|^2 = |\psi(x_0)|^2$$

Si el que volem és determinar la probabilitat de trobar la partícula en un interval general $[a, b]$, només ens cal integrar sobre tota la regió:

$$Pr([a, b]) = \int_a^b \rho(x) dx = \int_a^b |\psi(x)|^2 dx \quad (4.1)$$

Podem observar certes conseqüències d'aquestes definicions:

- $Pr_{\mathbb{R}} = \int_{\mathbb{R}} \rho(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(x) dx = 1$
- El valor esperat ens vindrà determinat per:

$$\langle \hat{x} \rangle_{\psi} = \langle \psi | \hat{x} | \psi \rangle = \int \psi^*(x) x \psi(x) dx = \int x |\psi(x)|^2 dx = \int \rho(x) x dx$$

$$\langle \hat{x}^2 \rangle_{\psi} = \langle \psi | \hat{x}^2 | \psi \rangle = \int \psi^*(x) x^2 \psi(x) dx = \int x^2 |\psi(x)|^2 dx = \int \rho(x) x^2 dx$$

- La incertesa del sistema vindrà determinada per

$$(\Delta \hat{x})_{\psi} = \left(\langle \hat{x}^2 \rangle_{\psi} - \langle \hat{x} \rangle_{\psi}^2 \right)^{1/2}$$

Operadors

Anem a veure ara com són els operadors i els observables en aquesta representació. Si recordem dels capítols anteriors, amb dimensió finita, els operadors es

representaven com

$$\hat{A} = \begin{pmatrix} \langle e_1 | \hat{A} | e_1 \rangle & \cdots & \langle e_1 | \hat{A} | e_n \rangle \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \langle e_n | \hat{A} | e_1 \rangle & \cdots & \langle e_n | \hat{A} | e_n \rangle \end{pmatrix} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle e_i | \hat{A} | e_j \rangle | e_i \rangle \langle e_j |$$

Si ara els avaluem en dimensió infinita obtenim:

$$\hat{A} = \int dx |x\rangle \langle x| \hat{A} \int dx' |x'\rangle \langle x'| = \int dx \int dx' \langle x | \hat{A} | x' \rangle |x\rangle \langle x'|$$

en general, si les posicions són pròpies de l'operador i en conseqüència, l'operador és de la forma $f(\hat{x})^2$, aleshores $\langle x | \hat{A} | x' \rangle = f(x') \langle x | x' \rangle = f(x') \delta(x - x')$ i, d'aquesta manera l'operador posició, per exemple, el podem expressar com

$$\hat{x} = \int dx \int dx' \langle x | \hat{x} | x' \rangle |x\rangle \langle x'| = \int dx \int dx' x' \delta(x - x') |x\rangle \langle x'| = \int x |x\rangle \langle x| dx$$

Si ens fixem, aquesta expressió té molt de sentit, ja que es tracta de la suma de valors propis de \hat{x} multiplicats pels projectors de cada espai propi. Aquesta és la representació estàndard d'un operador qualsevol en la base de vectors propis, doncs si recordem l'expressió (2.10) és la corresponent en dimensió finita.

Així doncs, tota la informació de $|\psi\rangle$ està en $\psi(x)$, doncs la funció d'ona està descrita en la base de les x per l'observable X .

Per altra banda, podem avaluar com actua l'operador del moment lineal en la base de les x^3 . Aquest ho fa de la següent manera:

$$\hat{p}|\psi\rangle = \int \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi(x)}{\partial x} |x\rangle dx$$

i com ens serà més còmode treballar directament amb funcions d'ona, l'expressió en mecànica ondulatoria de $\hat{p}|\psi\rangle$ vindrà determinada per $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi(x)}{\partial x} = -i\hbar \frac{\partial \psi(x)}{\partial x}$. A més a més, tenint en compte això, sabem que per a qualsevol operador propi de les posicions i els moments (que depengui únicament de x i p : $f(\hat{x}, \hat{p})$), trivialment tenim que en mecànica ondulatoria podrem expressar aquesta funció com $f(\hat{x}, \hat{p})|\psi\rangle = f(x, -i\hbar \frac{\partial}{\partial x})\psi(x)$. De fet aquesta expressió es troba en la representació de les x , però si volguéssim representar \hat{x} en la base de les p , tindríem $i\hbar \frac{\partial \psi(p)}{\partial p}$, tenint que la nostra funció anterior ara seria $f(\hat{x}, \hat{p})|\psi\rangle = f\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial p}, p\right)\psi(p)$.

² $f(\hat{x})|x\rangle = f(x)|x\rangle$

³En el següent apartat estudiarem la representació de moments.

Abans de demostrar l'afirmació per la representació de les x , presentarem el concepte de traslacions, doncs és una part important dels conceptes de simetries que anirem presentant al llarg de les notes.

4.1.1.1 Traslacions

En física clàssica es poden veure les traslacions de la següent manera

$$\begin{aligned}\vec{x} &\rightarrow \vec{x} + \vec{a} \equiv T_{\vec{a}}(\vec{x}) \\ \vec{p} &\rightarrow \vec{p}\end{aligned}$$

on $T_{\vec{a}}(\vec{x})$ és l'operació clàssica de translació (no un operador com els que hem vist fins ara).

A mecànica quàntica definirem un operador T_a , que es comporta de la manera següent sobre la base pròpia de \hat{x} :

$$T_a |x\rangle = |x + a\rangle \quad (4.2)$$

Veiem com actua sobre un estat qualsevol:

$$\begin{aligned}T_a |x\rangle &= T_a \int dx |x\rangle \langle x | \psi\rangle = \int T_a dx |x\rangle \langle x | \psi\rangle = \int dx |x + a\rangle \langle x | \psi\rangle = \\ &= \int dx' \langle x' - a | \psi\rangle |x'\rangle = \int dx \langle x - a | \psi\rangle |x\rangle\end{aligned}$$

El terme amb *prima* no té molta importància, és un índex innecessari ja que la integral s'opera en tot el pla real i llavors tindrem el mateix resultat. Per tant, veiem ara què és aquest *braket* que tenim a dins la integral:

$$\langle x - a | \psi\rangle = \psi_a(x) = \psi(x - a) = \langle x | T_a | \psi\rangle$$

És a dir, el que ens fa és desplaçar la funció d'ona una distància a . Podem veure algunes de les propietats més significatives d'aquest operador:

i) T_a és unitari i, per tant, es conserva el producte escalar.

ii) $T_a T_b = T_{a+b}$, el que ens diu que és associativa, compleix la regla de commutació i és una relació de *tancament*, és a dir, que una translació aplicada sobre una altra també ho és i pertany al mateix grup.

$$iii) (T_a)^{-1} = T_{-a}$$

$$iv) T_{a=0} = \mathbb{I}$$

Les propietats *iii)* i *iv)*, juntament amb la propietat *ii)*; defineixen un grup. D'aquesta manera i segons amb les propietats, l'operador de translació vindrà definit de la següent manera:

$$T_a \equiv \exp(-iaH) \quad (4.3)$$

amb $a \in H$ i H és un operador hermític, al qual anomenem *generador*. Segons el teorema d'Stone s'ha de complir que un operador unitari ha de ser igual a l'exponencial complexa d'un nombre hermític, és a dir $\text{Unitari} = e^{i(\text{Hermític})}$.

Aleshores, T_a és un operador unitari. Anem a veure que és aquest generador de traslacions que tenim en l'exponent:

$$\begin{aligned} \hat{x}\hat{T}_a|x\rangle &= \hat{x}|x+a\rangle = (x+a)|x+a\rangle = (x+a)\hat{T}_a|x\rangle \\ \hat{T}_a\hat{x}|x\rangle &= \hat{x}\hat{T}_a|x\rangle = x|x\rangle \Rightarrow [x, T_a]|x\rangle = aT_a|x\rangle \Rightarrow \\ &\Rightarrow [x, T_a] = aT_a \end{aligned}$$

Si desenvolupem l'operador fins a primer ordre:

$$T_a = e^{-iak} = 1 - iak + \mathcal{O}(a^2)$$

tenim:

$$-ia[x, k] = a \Rightarrow [x, k] = i \Rightarrow \boxed{k = \frac{p}{\hbar}}$$

D'aquesta manera, la forma general de l'operador translació és

$$T_a = e^{-\frac{ia\hat{p}}{\hbar}} \quad (4.4)$$

que per regla general, és un generador de traslacions i està associat per la transformació donada per la variable canònica conjugada, el moment lineal.

Ara és un bon moment per veure la demostració abans comentada:

DEMOSTRACIÓ

Per veure que el moment lineal té aquesta representació, utilitzarem que aquest és el generador de traslacions que actua sobre els estats posició segons l'expressió (4.2) i que té la forma de (4.4). Així doncs, si considerem la següent traslació i la desenvolupem en la via de l'operador traslació i en l'aplicació de la funció d'ona:

$$\langle x + dx | \psi \rangle = \begin{cases} \langle x | e^{i \frac{dx \hat{p}}{\hbar}} | \psi \rangle \\ \psi(x + dx) \end{cases}$$

si ara apliquem Taylor:

$$\langle x + dx | \psi \rangle = \begin{cases} \langle x | \mathbb{I} + i \frac{dx \hat{p}}{\hbar} + \mathcal{O}(dx^2) | \psi \rangle \\ \psi(x + dx) \end{cases} \begin{aligned} &= \overbrace{\langle x | \psi \rangle}^{=\psi(x)} + i \frac{dx}{\hbar} \langle x | \hat{p} | \psi \rangle \\ &= \psi(x) + \frac{\partial \psi(x)}{\partial x} dx + \mathcal{O}(dx^2) \end{aligned}$$

de manera que si ara igualem els termes dels polinomis que ens surten al desenvolupar en Taylor:

$$\frac{\partial \psi(x)}{\partial x} = \frac{i}{\hbar} dx \langle x | \hat{p} | \psi \rangle \implies \boxed{\langle x | \hat{p} | \psi \rangle = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi(x)}{\partial x}}$$

com volíem demostrar⁴.

A més a més, tenim⁵:

$$\begin{aligned} \hat{p} | \psi \rangle &= \int dx' \int dx \langle x | \hat{p} | x' \rangle | x \rangle \langle x' | \psi \rangle = \int dx \int dx' \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} (\delta(x - x')) | x \rangle \psi(x') = \\ &= \int dx \int dx' \frac{\hbar}{i} \delta(x' - x) \frac{\partial \psi(x')}{\partial x} | x \rangle = \int dx \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi(x)}{\partial x} | x \rangle \end{aligned}$$

Gràcies a aquest darrer desenvolupament, podem veure d'on surt el principi d'indeterminació de Heisenberg, doncs

$$\begin{aligned} \langle x | [\hat{x}, \hat{p}] | \psi \rangle &= \langle x | \hat{x} \hat{p} - \hat{p} \hat{x} | \psi \rangle = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial x} \langle x | \psi \rangle - \frac{\partial}{\partial x} x \langle x | \psi \rangle \right) = \\ &= i\hbar \langle x | \mathbb{I} | \psi \rangle = i\hbar \psi(x) \end{aligned}$$

per a tot $|\psi\rangle, |x\rangle \in \mathcal{H}$.

⁴En tres dimensions, tindriem que $\vec{p} = -i\hbar \nabla$.

⁵Tenint en compte les propietats següents:

$$\begin{aligned} \delta'(x) &= -\delta'(-x) \\ \delta'(x)f(x) &= -\delta(x)f'(x) \\ \int \delta(x - x_0) f(x) dx &= f(x_0) \end{aligned}$$

Així doncs en conclusió, podem veure d'aquesta deducció que

$$\boxed{[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar} \quad (4.5)$$

on també podríem haver arribat a partir del principi de correspondència, fent servir els claudàtors de Poisson. Clàssicament tenim $\{x, p\} = 1$, per tant, pel principi de correspondència:

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

4.1.2 Representació de moments

Com hem vist a les notes de Mecànica Clàssica, les magnituds de la posició i el moment lineal són el pilar central de construcció de totes les magnituds mecàniques. De fet, en mecànica analítica, el hamiltonià depèn només d'aquestes dues magnituds i, d'aquesta manera, podem fer servir els postulats i transformacions matemàtiques per a obtenir els equivalents quàntics de cada magnitud utilitzant els operadors \hat{x} i \hat{p} .

Hem realitzat prèviament l'estudi en representació de coordenades o posició, doncs és més habitual aquesta notació. No obstant això, a vegades és útil presentar les variables del sistema en representació de moments. Així doncs, prenem ara com a base del nostre espai de Hilbert la base formada pels autovectors de l'operador moment lineal \hat{p} .

De la mateixa manera que succeïa amb l'espectre d'autovalors de x , els de p emplen tota la recta real (són continus) i són impropis, tal que $\langle p_0 | p \rangle = \delta_{p_0}(p)$ i no tenen sentit físic.

Per diferenciar la representació en base de les nostres funcions d'ona, la corresponent a la base d'autovectors de moment lineal la presentarem com $\tilde{\psi}(p)$, de manera que:

$$\begin{aligned} \tilde{\psi}(p) &= \langle p | \psi \rangle \\ |\psi\rangle &= \int \tilde{\psi}(p) |p\rangle dp \end{aligned}$$

Anem a estudiar com són els operadors d'aquesta base. Sigui $f(\hat{p})$ un operador

que només depèn de \hat{p} , aleshores

$$\langle p' | f(\hat{p}) | p \rangle = f(p) \delta(p - p')$$

i com que $|p\rangle$ és un autovector de \hat{p} , també ho és de $f(\hat{p})$ i al commutar es compleix

$$f(\hat{p}) |p\rangle = f(p) |p\rangle$$

Canvi de base

De la mateixa manera que hem fet amb la representació de coordenades, estudiarem com es representen les funcions d'ona dels autoestats del moment en la base de coordenades; d'aquesta manera podem fer canvis de base en les diferents representacions segons la conveniència del sistema. És a dir, que si tenim un estat propi del moment lineal $|p\rangle$ com determinem la seva $\psi_p(x)$.

Sabem que $\hat{p}|p\rangle = p|p\rangle$ de manera que

$$\begin{aligned} -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \psi_p(x) &= \langle x | \hat{p} | p \rangle = \langle x | p | p \rangle = p \langle x | p \rangle = p \psi_p(x) \\ \Rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \psi_p(x) &= p \psi_p(x) \end{aligned}$$

Si resollem l'equació diferencial, obtenim que

$$\psi_p(x) \propto e^{\frac{i}{\hbar} p x}$$

Aleshores, per desfer la proporció i calcular el factor de normalització avaluem el *braket* següent:

$$\begin{aligned} \langle p | p_0 \rangle &= \langle p | \mathbb{1}_x | p_0 \rangle = \int \langle p | x \rangle \langle x | p_0 \rangle dx = \int \psi_p(x) \psi_{p_0}(x) dx = \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int e^{-i\frac{p x}{\hbar}} e^{i\frac{p_0 x}{\hbar}} dx = \frac{1}{2\pi\hbar} \int e^{-i\frac{x}{\hbar}(p_0 - p)} dx = \delta(p_0 - p) \end{aligned}$$

on en la darrera igualtat hem aplicat que cal zero excepte quan $p_0 = p$, que correspon a una delta.

Així doncs, tenim

$$\langle x | p \rangle = \psi_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\frac{i}{\hbar} p x} \quad (4.6)$$

és a dir, el moment lineal es comporta com una ona plana si està representat en la base de les x . Això ens diu que quant més moment lineal, més oscil·la (més

energia); recordant-nos a la longitud d'ona de de Broglie.

Veiem ara com podem fer el canvi de base pròpiament. Sabem que un estat $|\psi\rangle$ es pot representar com $|\psi\rangle = \int \psi(x) |x\rangle dx = \int \tilde{\psi}(p) |p\rangle dp$, per tant, només ens cal projectar aquest estat sobre la base dels moments tenint

$$\tilde{\psi}(p) = \langle p | \psi \rangle = \int \psi(x) \langle p | x \rangle dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x) e^{-\frac{i}{\hbar}px} dx \quad (4.7)$$

Observem que per canviar d'una base a una altra apliquem la Transformada de Fourier⁶ de $\psi(x)$ i, anàlogament podem trobar el canvi de base invers fent la Transformada de Fourier inversa:

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\psi}(p) e^{\frac{i}{\hbar}px} dp$$

Probabilitat

La probabilitat en el cas del moment lineal es tracta de la mateixa forma que en la posició. Parlarem de densitat de probabilitat de que una partícula que estigui en un estat $|\psi\rangle$ tingui un moment lineal p_0 com

$$\rho(p_0) = |\langle p_0 | \psi \rangle|^2 = \left| \tilde{\psi}(p_0) \right|^2$$

i si volem determinar la probabilitat de què el moment lineal es trobi en l'interval $[a, b]$; de l'expressió (4.1), de la mateixa manera obtenim

$$Pr([a, b]) = \int_a^b \rho(p) dp = \int_a^b \left| \tilde{\psi}(p) \right|^2 dp$$

4.1.3 Equació de Schrödinger

Segons el Postulat 5, la dinàmica del sistema ens venia descrita per l'expressió (3.5)⁷, de manera que si projectem sobre x , obtenim l'equació de Schrödinger depenent del temps per a la mecànica ondulatòria i com aquest commuta amb tots tenim

$$i\hbar \frac{d}{dt} \psi(x, t) = \langle x | i\hbar \frac{d}{dt} | \psi(x, t) \rangle = \langle x | \hat{H} | \psi(x, t) \rangle$$

⁶El concepte de transformada de Fourier el podem veure a les notes d'Òptica.

⁷Si la recordem teníem $i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle$

Com el que habitualment necessitem és trobar els estats propis del Hamiltonià, en una base finita teníem:

$$H |\phi\rangle = \left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x}) \right) |\phi\rangle = E_n |\phi\rangle$$

tal que $|\phi\rangle$ representa els estats propis del hamiltonià i E l'energia (valor propi) de l'estat considerat. Si ho avaluem en dimensió infinita i no numerable, projectarem l'equació sobre la base de coordenades:

$$\begin{aligned} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right) \phi(x) &= \langle x | \left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x}) \right) |\phi\rangle = \langle x | E |\phi\rangle = E \phi_n(x) = \\ &= \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right) \phi(x) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right) \psi(x, t) \end{aligned} \quad (4.8)$$

Aleshores, les equació de Schrödinger depenent del temps quedarà

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, t) + V(x) \psi(x, t)} \quad (4.9)$$

Per tant, per determinar els estats propis del hamiltonià en funció del temps, es redueix a trobar les funcions d'ona que compleixen (4.8). És a dir, estudiar l'evolució temporal de les funcions d'ona consisteix en descomposar-la en superposició d'estats propis del hamiltonià per a un temps conegut (per exemple $t = 0$) i després utilitzar l'equació (4.9) independentment en cada terme:

$$\phi(x, t) = \phi(x, 0) e^{-i \frac{E}{\hbar} t}$$

De manera que segons si l'espectre d'energies és finit, discret o continu, tindrem

$$\psi(x, t) = \sum_{n=0}^N \phi_n(x, 0) e^{-i \frac{E_n}{\hbar} t}$$

$$\psi(x, t) = \sum_{n=0}^{\infty} \phi_n(x, 0) e^{-i \frac{E_n}{\hbar} t}$$

$$\psi(x, t) = \int \phi_\lambda(x, 0) e^{-i \frac{E(\lambda)}{\hbar} t} d\lambda$$

4.1.4 Densitat de corrent i equació de continuïtat

Si realitzem l'estudi estadístic de les magnituds físiques presentades, a partir de la funció d'ones $\psi(x)$, podem determinar el valor esperat de la posició:

$$\langle \hat{x} \rangle_\psi = \int x |\psi(x)|^2 dx \quad (4.10)$$

i treballant una mica més, del moment angular:

$$\langle \hat{p} \rangle_\psi = \langle \psi | \hat{p} | \psi \rangle = \int \langle \psi | x \rangle \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \langle x | \psi \rangle dx = \int_{\mathbb{R}} \psi^*(x) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi(x) dx$$

Com el valor esperat del moment lineal és un nombre real, al conjugar-lo obtindrem el mateix, per tant:

$$\langle \hat{p} \rangle_\psi = \int_{\mathbb{R}} \psi^*(x) \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi(x) dx$$

de tal manera que podríem realitzar una estratègia molt utilitzada; partim de la base més elemental del valor mig entre dos nombres:

$$\langle \hat{p} \rangle_\psi = \frac{\langle \tilde{p} \rangle_\psi + \langle \hat{p} \rangle_\psi}{2} = \int_{\mathbb{R}} \frac{i\hbar}{2} \left(\psi(x) \frac{\partial \psi^*(x)}{\partial x} - \psi^*(x) \frac{\partial \psi(x)}{\partial x} \right) dx$$

Aleshores, definim el **corrent de probabilitat** com:

$$\boxed{J(x, t) = \frac{i\hbar}{2m} \left(\psi(x, t) \frac{\partial \psi^*(x, t)}{\partial x} - \psi^*(x, t) \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial x} \right)} \quad (4.11)$$

De manera que el valor esperat del moment lineal serà:

$$\langle \hat{p} \rangle_\psi = m \int_{\mathbb{R}} J(x) dx \quad (4.12)$$

Si ara considerem la densitat de probabilitat $\rho(x)$, i recordem l'equació de continuïtat que ja hem vist en la conservació de càrrega o massa a les notes d'Electromagnetisme i Mecànica Clàssica, respectivament; en un sistema unidimensional podem deduir fàcilment l'**equació de continuïtat** en la mecànica quàntica:

$$\frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t} + \frac{\partial J(x, t)}{\partial x} = 0 \quad (4.13)$$

Abans de demostrar l'equació de continuïtat, intentem donar una interpretació d'aquest corrent de probabilitat. Si considerem la probabilitat $Pr_\psi(x)$ de trobar la partícula en un interval ($x \in [a, b]$) i tenint en compte les expressions (4.1) i (4.13):

$$\frac{\partial Pr_\psi(x \in [a, b])}{\partial t} = \int_a^b \frac{\partial \rho_\psi(x, t)}{\partial t} dx = - \int_a^b J(x, t) dt = J(a, t) - J(b, t)$$

i ho podem entendre com el flux net de corrent de probabilitat, de manera que si aquest és positiu (*negatiu*), aleshores la probabilitat de trobar la partícula a l'interval tendeix a augmentar (*disminuir*). En termes de corrent de probabilitat, podem dir que la probabilitat entra a (*surt de*) l'interval $[a, b]$.

Anem a veure la demostració:

DEMOSTRACIÓ

Utilitzarem les expressions (4.11) i (4.9), juntament amb la conjugada d'aquesta última:

$$\frac{\partial}{\partial t} \psi^*(x, t) = -\frac{1}{i\hbar} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right] \psi^*(x, t)$$

Així doncs:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho(x, t) &= \frac{\partial}{\partial t} (\psi^*(x, t) \psi(x, t)) = \psi(x, t) \frac{\partial \psi^*(x, t)}{\partial t} + \psi^*(x, t) \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = \\ &= -\psi(x, t) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{i\hbar} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi^*(x, t) \right] - \psi(x, t) \left[\frac{1}{i\hbar} V(x) \psi^*(x, t) \right] + \\ &+ \psi^*(x, t) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{i\hbar} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, t) \right] + \psi^*(x, t) \left[\frac{1}{i\hbar} V(x) \psi(x, t) \right] = \\ &= -\psi(x, t) \left[\frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi^*(x, t) \right] + \psi^*(x, t) \left[\frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, t) \right] = \\ &= -\frac{i\hbar}{2m} \left[\psi(x, t) \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi^*(x, t) - \psi^*(x, t) \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, t) \right] = \\ &= -\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{i\hbar}{2m} \left[\psi(x, t) \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi^*(x, t) - \psi^*(x, t) \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, t) \right] \right) = \\ &= -\frac{\partial}{\partial x} J(x, t) \end{aligned}$$

tal i com volíem demostrar.

4.1.5 Teorema D'Ehrenfest

En aquest apartat intentarem aproximar les equacions clàssiques amb modificacions quàntiques. Primer de tot partim de la base de l'expressió (3.15) que ens descriu l'evolució temporal d'un operador \hat{A} .

A continuació presentem un parell de proposicions que ens seran d'utililitat a l'hora de demostrar els teoremes:

Proposició 1. *Siguin \hat{A} i \hat{B} dos operadors que compleixen $[[\hat{A}, \hat{B}] \hat{A}] = [[\hat{A}, \hat{B}] \hat{B}] = 0$; aleshores*

$$[\hat{A}, \hat{B}^n] = n\hat{B}^{n-1} [\hat{A}, \hat{B}]$$

DEMOSTRACIÓ:

Per demostrar la proposició 1, aplicarem el principi d'inducció:

Si $n = 0$, el resultat és evident. Si suposem que també és cert per un $n - 1$, llavors, si utilitzem que

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

tenim

$$\begin{aligned} [\hat{A}, \hat{B}^n] &= [\hat{A}, \hat{B}] \hat{B}^{n-1} + \hat{B} [\hat{A}, \hat{B}^{n-1}] = [\hat{A}, \hat{B}] \hat{B}^{n-1} + \\ &+ \hat{B} (n-1) \hat{B}^{n-2} [\hat{A}, \hat{B}] = n\hat{B}^{n-1} [\hat{A}, \hat{B}] \end{aligned}$$

com volíem demostrar.

Proposició 2. *Siguin \hat{A} i \hat{B} dos operadors i f una funció analítica; aleshores*

$$[\hat{A}, f(\hat{B})] = \frac{\partial f(\hat{B})}{\partial \hat{B}} [\hat{A}, \hat{B}]$$

DEMOSTRACIÓ:

Per demostrar la proposició 2, aplicarem el desenvolupament en sèrie de Taylor de la funció f i la proposició 1:

$$\begin{aligned} [\hat{A}, f(\hat{B})] &= \left[\hat{A}, \sum_{n=0}^{\infty} a_n \hat{B}^n \right] = \sum_{n=0}^{\infty} a_n [\hat{A}, \hat{B}^n] = \sum_{n=0}^{\infty} a_n n \hat{B}^{n-1} [\hat{A}, \hat{B}] = \\ &= \frac{\partial f(\hat{B})}{\partial \hat{B}} [\hat{A}, \hat{B}] \end{aligned}$$

com volíem demostrar.

Així doncs, presentem les dues equacions d'Ehrenfest:

Primera equació d'Ehrenfest:

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{x} \rangle = \frac{1}{m} \langle \hat{p} \rangle \quad (4.14)$$

Observem que retornem al clàssic $p = m \frac{dx}{dt} = mv$.

DEMOSTRACIÓ:

Per demostrar la primer equació d'Ehrenfest, utilitzarem l'expressió (3.15) i la proposició 2:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \hat{x} \rangle &= \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{x}, \hat{H}] \rangle = \frac{1}{i\hbar} \left(\frac{1}{2m} \langle [\hat{x}, \hat{p}^2] \rangle + \underbrace{\langle [\hat{x}, V(\hat{x})] \rangle}_{=0} \right) = \\ &= \frac{1}{i\hbar} \frac{1}{2m} \left\langle \underbrace{\frac{\partial \hat{p}^2}{\partial p}}_{2\hat{p}} \cdot \underbrace{[\hat{x}, \hat{p}]}_{i\hbar} \right\rangle = \frac{1}{m} \langle \hat{p} \rangle \end{aligned}$$

Segona equació d'Ehrenfest:

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{p} \rangle = \langle \vec{F}(\hat{x}) \rangle = - \langle \vec{\nabla} V(\hat{x}) \rangle \quad (4.15)$$

Observem que retornem al clàssic $\frac{dp}{dt} = F = -\frac{d}{dx} V(x)$ en una dimensió.

DEMOSTRACIÓ:

Ho farem en una dimensió i ho extenem a vàries variables:

$$\begin{aligned}
 \frac{d}{dt} \langle \hat{p} \rangle &= \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{p}, \hat{H}] \rangle = \frac{1}{i\hbar} \left(\frac{1}{2m} \underbrace{\langle [\hat{p}, \hat{p}^2] \rangle}_{=0} + \langle [\hat{p}, V(\hat{x})] \rangle \right) = \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{p}, V(\hat{x})] \rangle_{\psi} = \\
 &= \frac{1}{i\hbar} (\langle \hat{p}V(\hat{x}) \rangle + \langle V(\hat{x})\hat{p} \rangle) = \int \psi^*(x)V(x) \frac{\partial}{\partial x} \psi(x) dx - \int \psi^*(x) \frac{\partial}{\partial x} (V(x)\psi(x)) dx = \\
 &= \int \psi^*(x)V(x) \frac{\partial}{\partial x} \psi(x) dx - \int \psi^*(x) \frac{\partial V(x)}{\partial x} \psi(x) dx - \int \psi^*(x) \frac{\partial \psi(x)}{\partial x} V(x) dx = \\
 &= - \int \psi^*(x) \frac{\partial V(x)}{\partial x} \psi(x) dx = - \langle \psi | \frac{\partial V(x)}{\partial x} | \psi \rangle = \langle \hat{F} \rangle
 \end{aligned}$$

on recuperem la segona llei de Newton.

Conseqüències de les equacions d'Ehrenfest

Sembla que aquestes equacions impliquin que les trajectòries quàntiques siguin iguals que les clàssiques, però podem donar exemples en què veiem que no. Si ens fixem en la segona equació d'Ehrenfest, coneixem el valor esperat de la força, però això no ens permetrà aïllar el valor esperat de x , que és el que ens determina la trajectòria; és a dir, en general

$$\langle F(\hat{x}) \rangle \neq F(\langle \hat{x} \rangle)$$

Per exemple, si considerem el cas de $F = ax^2$ tenim:

- Clàssicament: $\frac{d\langle p \rangle}{dt} = \frac{dp}{dt} = ax^2 = a \langle x \rangle^2$
- Quànticament: $\frac{d\langle \hat{p} \rangle}{dt} = \langle a\hat{x}^2 \rangle = a \langle \hat{x}^2 \rangle$

i això és diferent, doncs en general es té $\langle x^2 \rangle \neq \langle x \rangle^2$.

4.1.6 Teorema del Virial

El teorema del virial ja el varem veure a les notes de Mecànica Clàssica. En mecànica quàntica, en general es compleix

$$\frac{d\langle \hat{r} \cdot \hat{p} \rangle}{dt} = \frac{\langle \hat{p}^2 \rangle}{m} - \langle \hat{r} \cdot \vec{\nabla} V(\hat{r}) \rangle \quad (4.16)$$

En particular, per a un estat estacionari, és a dir, propi del hamiltonià o que compleixi $\frac{d}{dt} \langle \hat{x}, \hat{p} \rangle = 0^8$, tenim:

$$\langle T \rangle = \frac{\langle \hat{p}^2 \rangle}{2m} = \frac{1}{2} \langle \hat{r} \vec{\nabla} V(\hat{r}) \rangle \tag{4.17}$$

en que T , com en les altres notes, és l'energia cinètica.

4.2 La primera joguina quàntica: El pou quadrat infinit

El pou quadrat infinit és la primera joguina quàntica i s'anomena d'aquesta manera perquè es considera un sistema descrit pel potencial

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{si } x \in [0, L] \\ \infty & \text{si } x \notin [0, L] \end{cases} \tag{4.18}$$

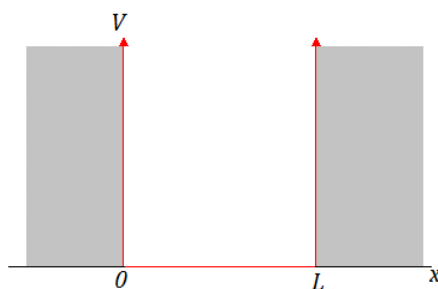


Figura 4.1: Representació del potencial d'un pou quadrat infinit.

Si observem la Figura 4.1., trobem representada la funció potencial (4.18). amb una amplada L .

El que volem trobar són els estats estacionaris del sistema i les energies corresponents. Per fer-ho, ens caldrà resoldre l'equació de Schrödinger independent del temps, és a dir, que per un estat estacionari $|\phi\rangle$ tenim que:

- Si $x \notin [0, L]$; $\phi(x) = 0$, doncs per hipòtesis l'alçada del pou és infinita i amb això indiquem que són impenetrables i la funció d'ona fora d'aquest rang de valors ha de ser zero. Al ser una funció d'ona contínua i de

⁸Que compleixi això és trivial, però ho podem veure a continuació:

$$\frac{d \langle \hat{x}, \hat{p} \rangle}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{x}\hat{p}, \hat{H}] \rangle = \frac{1}{i\hbar} \left(\left\langle \left[\hat{x}\hat{p}, \frac{\hat{p}^2}{2m} \right] \right\rangle + \langle [\hat{x}\hat{p}, V(\hat{x})] \rangle \right) = 0$$

doncs la primera commuta en moment lineal i la segona en posició.

quadrat sumable, podem imposar les condicions de contorn del sistema, tal que $\phi(0) = \phi(L) = 0$.

- Si $x \in [0, L]$; podem determinar la funció d'ona utilitzant l'expressió (4.9) amb la base de valors propis del hamiltonià, de manera que el que hem de resoldre és

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \phi(x)}{\partial x^2} = E\phi(x) \Rightarrow \frac{\partial^2 \phi(x)}{\partial x^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \phi(x) = 0$$

i obtenim com a solució general⁹:

$$\phi(x) = A \sin(\alpha x) + B \cos(\alpha x)$$

Per resoldre l'equació que ens descriu els estats estacionaris i les energies del sistema, utilitzarem les condicions de contorn presentades:

$$\begin{aligned} 0 &= \phi(0) = A \sin(\alpha 0) + B \cos(\alpha 0) = B \\ 0 &= \phi(L) = A \sin(\alpha L) + B \cos(\alpha L) = A \sin(\alpha L) \end{aligned}$$

D'aquesta manera, necessàriament s'ha de complir que per $k \in \mathbb{Z}$, tenim

$$\alpha L = \sqrt{\frac{2m|E|}{\hbar^2}} \cdot L = \pi k$$

cosa que implica que les possibles energies i, consegüentment, els possibles estats, vindran determinats i donades per les expressions

$$\phi_k(x) = \begin{cases} A_k \sin\left(\frac{k\pi}{L}x\right) & \text{si } x \in [0, L] \\ 0 & \text{si } x \notin [0, L] \end{cases} \quad (4.19)$$

$$E_k = \frac{k^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} n^2, \quad n \in \mathbb{N}^+ \quad (4.20)$$

Podem observar el canvi de k per n en l'expressió (4.20), doncs podem considerar els nombres naturals positius enlloc dels enters, ja que els valors positius i negatius de k representen la mateixa energia.

Ara ens cal normalitzar aquestes funcions d'ona, doncs d'aquesta manera tro-

⁹Resolent l'Equació diferencial i definint $\alpha = \sqrt{\frac{2m|E|}{\hbar^2}}$

barem una base ortonormal o de Fourier:

$$1 = \int_{\mathbb{R}} |\phi_k(x)|^2 dx = A_k^2 \int_0^L \sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx = A_k^2 \frac{L}{2} \implies A_k = \sqrt{\frac{2}{L}}$$

Una altra observació que podem fer, és que segons on agafem l'origen les solucions d'ona venen representades per sinus o cosinus, és a dir, si haguèssim agafat els extrems del pou en $[-L/2, L/2]$, la solució vindrà determinada pel què s'anomena **POU SIMÈTRIC**, de manera que en aquest cas el potencial el podem pensar com

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{si } |x| < L/2 \\ \infty & \text{si } |x| > L/2 \end{cases}$$

i resolent aquest sistema centrat en l'origen 0, obtenim les solucions següents:

$$\phi_k(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{L}} \cos\left(\frac{k\pi}{L}x\right) & \text{si } k \text{ és imparell} \\ \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{k\pi}{L}x\right) & \text{si } k \text{ és parell} \end{cases} \quad (4.21)$$

4.3 Pou quadrat i finit

Les diferències amb el cas anterior venen condicionades a que ara el potencial no és infinit (les partícules es poden escapar) i són bàsicament les següents:

1. Cal imposar la continuïtat de la funció d'ona i també, la de la seva derivada als dos extrems de la barrera. Tindrem càlculs més senzills però més llargs.
2. El nombre d'estats estacionaris lligats és finit. El concepte d'estats lligats significa que tindrem estats atrapats dins el pou i que donen probabilitat nul·la de trobar la partícula infinitament lluny de l'origen on hi ha el centre del pou. A més a més, al ser estats estacionaris, qualsevol estat que sigui una combinació lineal d'estats lligats romandrà confinat per sempre.
3. La probabilitat de trobar la partícula tancada fora del pou no és nul·la (cosa que clàssicament és impossible!!)

Tot i així, com en el cas anterior, les energies estan quantificades i les funcions d'ona alternen entre parells (cosinus, dins del pou) i imparell (sinus, dins el pou).

Així doncs, anomenarem pou quadrat i finit d'amplada L , al sistema amb un

potencial donat per

$$V(x) = \begin{cases} -V_0 & \text{si } |x| < L/2 \\ 0 & \text{si } |x| > L/2 \end{cases} \quad (4.22)$$

i que ve representat per la Figura 4.2.

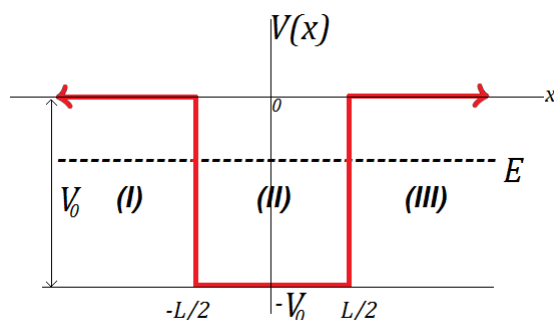


Figura 4.2: Representació del potencial d'un pou finit.

De la mateixa manera que abans, volem determinar els estats estacionaris del sistema i les energies corresponents. Així doncs, la condició principal per a què un estat sigui estacionari és

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \phi(x)}{\partial x^2} + V(x)\phi(x) = E\phi(x)$$

Aleshores, podem distingir els tres casos segons els valors de les energies:

- $E > 0$. En aquest cas podem veure que la solució és del tipus d'ona harmònica, però resolent l'equació podem veure que tenim una freqüència diferent per a les zones de fora el pou (I i III) i la de dins el pou (II):

$$\phi(x) = \begin{cases} A \sin(\alpha x) + B \cos(\alpha x) & \text{si } x < -L/2 \\ C \sin(\tilde{\alpha} x) + D \cos(\tilde{\alpha} x) & \text{si } |x| < L/2 \\ F \sin(\alpha x) + G \cos(\alpha x) & \text{si } x > L/2 \end{cases}$$

on definim

$$\alpha = \sqrt{\frac{2m|E|}{\hbar^2}}; \quad \tilde{\alpha} = \sqrt{\frac{2m(E + V_0)}{\hbar^2}}$$

Si ara imposem continuïtat segons les condicions de contorn del sistema, tal i com vam presentar a la secció anterior:

$$\begin{aligned} \phi(0) &= A \sin(\alpha 0) + B \cos(\alpha 0) = B = \\ &= C \sin(\tilde{\alpha} 0) + D \cos(\tilde{\alpha} 0) = D \end{aligned}$$

Ara imposem derivabilitat¹⁰:

$$\phi(x) = \begin{cases} A\alpha \cos(\alpha x) - B\alpha \sin(\alpha x) & \text{si } x < -L/2 \\ C\tilde{\alpha} \cos(\tilde{\alpha} x) - \tilde{\alpha} B \sin(\tilde{\alpha} x) & \text{si } |x| < L/2 \\ F\alpha \cos(\alpha x) - \alpha G \sin(\alpha x) & \text{si } x > L/2 \end{cases}$$

Per tant, aplicant ara les condicions de contorn en la primera derivada:

$$\begin{aligned} \phi'(0) &= A\alpha \cos(\alpha 0) + B\alpha \sin(\alpha 0) = A = \\ &= C\tilde{\alpha} \cos(\tilde{\alpha} 0) + B\tilde{\alpha} \sin(\tilde{\alpha} 0) = C \end{aligned}$$

Aleshores, per simetria del sistema segons les seves regions (Figura 4.2.) tenim $F = A$; $B = G$; podent afirmar que es tracta de la mateixa ona harmònica però amb una freqüència diferent a l'exterior que en l'interior del pou. Això ens suggereix que quan l'energia cinètica és més gran, la freqüència d'oscil·lació augmenta; doncs té sentit al haver-hi "més moviment". Això ho podem observar a continuació a la Figura 4.3.:

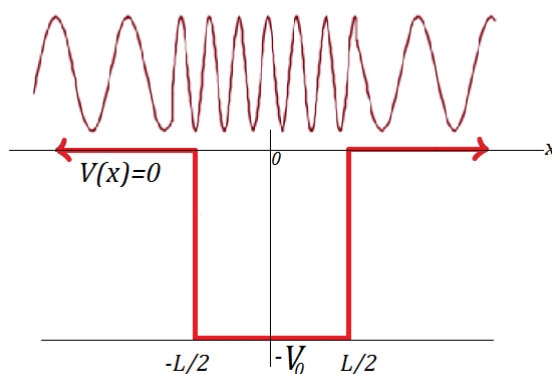


Figura 4.3: Funció d'ona quan $E > 0$. A l'interior del pou tenim un nombre d'ones més gran, el qual fa que les freqüències de la mateixa ona a dins i a fora del pou siguin diferents.

Una altra cosa important per destacar és que la funció d'ona no és normalitzable, és a dir $\phi(x) \notin \mathcal{L}^2$, doncs l'espectre és continu i per tant es produeix un fenomen amb els valors i estats propis semblant al que es produïa amb els observables com la posició o el moment lineal. Per altra banda, com que no podem normalitzar no podem determinar A i B .

¹⁰Observem que en el pou infinit no varem aplicar derivabilitat, doncs no feia falta ja que ja disposavem de totes les dades necessàries.

Aquestes constants són variables i tenen una interpretació que veurem més endavant a la secció de «Barrera de potencial».

- $E < -V_0$. Aquest cas és impossible, ja que si fós així l'energia cinètica seria negativa a tot el pla real i com $\langle x | \hat{T} | \phi \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \phi(x)}{\partial x^2}$, tindríem que la segona derivada de la nostra funció d'ona estacionària seria convexa en tot \mathbb{R} . Això no pot ser ja que en aquest cas no només no podem normalitzar la funció d'ona, sinó que aquesta tendeix a $\pm\infty$ quan $x \rightarrow \pm\infty$, el què voldria dir que existiria un valor de x tal que $|\phi(x)|^2 > 1$, cosa que és totalment absurda.
- $-V_0 < E < 0$. Per aquest cas procedirem igual que en el primer, resolent l'equació diferencial segons a la regió en què ens trobem:

$$\phi(x) = \begin{cases} Ae^{-\alpha x} + Be^{\alpha x} & \text{si } x < -L/2 \\ C \sin(\tilde{\alpha}x) + D \cos(\tilde{\alpha}x) & \text{si } |x| < L/2 \\ Fe^{-\alpha x} + Ge^{\alpha x} & \text{si } x > L/2 \end{cases}$$

La funció ha de ser normalitzable, de manera que necessitem que tendeixi a zero a l'infinit i això només succeeix si $A = G = 0$.

A més a més, per definició tenim que

$$\alpha^2 + \tilde{\alpha}^2 = \frac{2m}{\hbar} (E + V_0 + |E|) = \frac{2m}{\hbar} V_0$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} V_0 - \tilde{\alpha}^2} \quad (4.23)$$

Per altra banda, com el nostre potencial és simètric, existeixen solucions simètriques (cosinus) i antisimètriques (sinus) linealment independents.

Anem a avaluar ambdues solucions:

- SOLUCIÓ SIMÈTRICA: Això implica directament que $C = 0$ i $B = F$. Imposem ara com sempre, continuïtat i derivabilitat en $x = L/2$:

$$\phi\left(\frac{L}{2}\right) = Fe^{-\alpha L/2} = D \cos\left(\tilde{\alpha} \frac{L}{2}\right) \quad (4.24)$$

$$\phi'\left(\frac{L}{2}\right) = -F\alpha e^{-\alpha L/2} = -D\tilde{\alpha} \sin\left(\tilde{\alpha} \frac{L}{2}\right) \quad (4.25)$$

Si ara dividim les expressions (4.24) i (4.25), obtenim fàcilment la relació

amb l'expressió (4.23):

$$\alpha = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}V_0 - \tilde{\alpha}^2} = \tilde{\alpha} \tan\left(\tilde{\alpha}\frac{L}{2}\right) \quad (4.26)$$

- SOLUCIÓ ANTISIMÈTRICA: De la mateixa manera, obtenim directament que $D = 0$ i $B = -F$. Si imposem continuïtat i derivabilitat en $x = L/2$:

$$\begin{aligned} \phi\left(\frac{L}{2}\right) &= Fe^{-\alpha L/2} = C \sin\left(\tilde{\alpha}\frac{L}{2}\right) \\ \phi'\left(\frac{L}{2}\right) &= -F\alpha e^{-\alpha L/2} = C\tilde{\alpha} \cos\left(\tilde{\alpha}\frac{L}{2}\right) \end{aligned}$$

i dividint-les obtenim

$$\alpha = -\tilde{\alpha} \cot\left(\tilde{\alpha}\frac{L}{2}\right)$$

i utilitzant l'expressió (4.23):

$$\alpha = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}V_0 - \tilde{\alpha}^2} = -\tilde{\alpha} \cot\left(\tilde{\alpha}\frac{L}{2}\right) \quad (4.27)$$

És a dir, les solucions del nostre sistema en aquest cas, són exactament aquelles que compleixen (4.26) corresponents a les solucions simètriques, o be (4.27) com a solucions antisimètriques. Aquestes equacions s'anomenen **equacions trascendents**.

Si interpretem que prenem $\tilde{\alpha}$ com a variable de les nostres funcions, tot i que indirectament la nostra variable és l'energia de l'estat que tinguem¹¹, quan obtenim una $\tilde{\alpha}$ per a la què es compleix una equació transcendent, aleshores existeix una única energia per a aquesta $\tilde{\alpha}$. A la Figura 4.4. podem veure representades aquestes funcions, juntament amb les interseccions de les funcions de l'esquerra de les equacions i les funcions de la dreta.

Podem observar que els estats van en ordre de menys a més energia, doncs l'energia és proporcional a $\tilde{\alpha}$ i, a més a més, sempre tindrem estat fonamental ja que la tangent i l'arrel sempre es tallaran al primer quadrant. L'altra cosa important a observar és que sempre hi ha un nombre finit d'estats estacionaris i que l'energia de l'estat amb l'energia més alta està acotada pel punt en què l'arrel talla l'eix de les abscisses, tal i com hem

¹¹Són magnituds o variables directament proporcionals, si una augmenta l'altra també o si una disminueix, l'altra també.

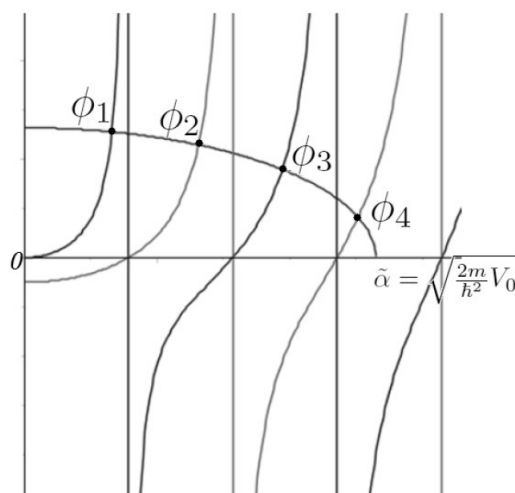


Figura 4.4: Gràfica de les funcions de les equacions trascendents en funció de $\tilde{\alpha}$. La «paràbola decreixent» correspon a la part esquerra de les equacions i intercalades tenim representades la tangent (més fosques) i la cotangent (més clares). Es pot observar que en les interseccions són aquells punts on tenim un estat estacionari.

indicat a la figura:

$$\alpha = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} V_0 - \tilde{\alpha}^2} = 0 \Rightarrow \tilde{\alpha} = \alpha = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} V_0}$$

Per tant, si tenim un $n \in \mathbb{N}$ i un $L/2 \in \mathbb{R}$, es compleix

$$\frac{L}{2} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} V_0} = \frac{L}{2} \tilde{\alpha}_{\max} > n \frac{\pi}{2} \Leftrightarrow V_0 > \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{8ma^2}$$

i aleshores, existeixen com a mínim n estats estacionaris; és a dir, que la profunditat del pou determina el nombre d'estats estacionaris. De la mateixa manera, si fixem V_0 i variem l'amplada del pou, tindrem

$$\frac{L}{2} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} V_0} = \frac{L}{2} \tilde{\alpha}_{\max} > n \frac{\pi}{2} \Leftrightarrow a > \frac{n\pi}{2} \sqrt{\frac{\hbar^2}{2mV_0}}$$

i, per tant, l'amplada del pou també determina el nombre d'estats estacionaris.

Així doncs, donades la profunditat i l'amplada del pou, V_0 , $\frac{L}{2}$, respectivament; hi haurà un cert nombre $n \in \mathbb{N}$ d'estats estacionaris ϕ_n amb energia E_n . Per conveniència, els ordenarem de menor energia a major

energia, podent observar això que l'estat d'energia més baix (l'estat fonamental) és sempre parell, el segon estat (primer estat excitat) és imparell, el segon excitat, parell, el tercer imparell, i així consecutivament¹².

A continuació, presentarem a la Figura 4.5. una gràfica de les funcions d'ona de l'estat fonamental i els tres primers estats excitats.

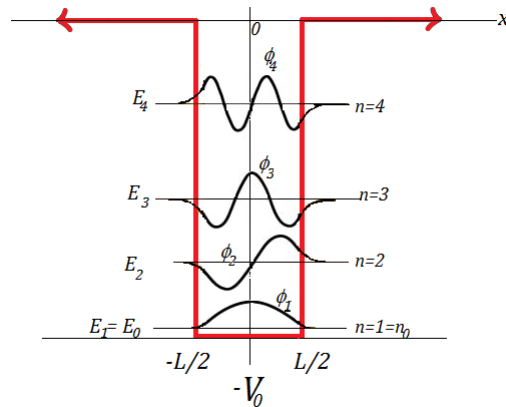


Figura 4.5: Podem veure representades les úniques funcions d'ona estacionàries del nostre sistema confinades al pou, juntament amb les seves respectives energies i els seus nivells energètics.

Finalment, podem concloure que l'energia està quantitzada a dins del pou i, a més a més, hi han estats amb probabilitat no nul·la en regions on l'energia cinètica és negativa, cosa que no està permesa en Física Clàssica.

Ja per acabar, determinarem, imposant continuïtat, les constants de les solucions d'equació d'ona:

$$\frac{F}{D} = \cos\left(\tilde{\alpha}\frac{L}{2}\right) e^{\alpha\frac{L}{2}}; \quad \frac{F}{C} = \sin\left(\tilde{\alpha}\frac{L}{2}\right) e^{\alpha\frac{L}{2}} \quad (4.28)$$

i només ens restarà determinar la constant C_n per a cada solució. Aquesta constant la podem determinar per normalització, però com això depèn d'un problema que no es pot resoldre analíticament, no ho realitzarem.

Així doncs, finalment, les solucions de la nostra funció d'ona venen donades

¹²Els estats que avaluem són els mateixos avaluats en la Figura 4.4. i en aquesta gràfica es pot observar el condicionament d'aquesta paritat doncs la tangent i la cotangent van intercalades i ens condicionen en la paritat de l'estat.

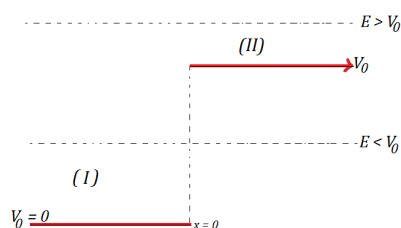


Figura 4.6: Representació d'un esglaó de potencial. En la discontinuïtat de salt, on passem d'un valor de potencial de zero a V_0 , tindrem un continu, on totes les energies són possibles i tindrem estats que no estan lligats.

per:

$$\phi(x) = \begin{cases} F_n e^{\alpha_n x} & \text{si } x < -L/2 \\ C_n \cos(\tilde{\alpha}_n x) & \text{si } |x| < L/2 \text{ ; si } n \text{ és senar.} \\ F_n e^{-\alpha_n x} + G e^{\alpha x} & \text{si } x > L/2 \end{cases} \quad (4.29)$$

$$\phi(x) = \begin{cases} -F_n e^{\alpha_n x} & \text{si } x < -L/2 \\ C_n \sin(\tilde{\alpha}_n x) & \text{si } |x| < L/2 \text{ ; si } n \text{ és parell.} \\ F_n e^{-\alpha_n x} + G e^{\alpha x} & \text{si } x > L/2 \end{cases} \quad (4.30)$$

amb $n \in \{1, 2, 3, \dots, n_{m\grave{a}x}\}$ i F_n extret de les expressions (4.28).

4.4 Esglaó de potencial

En aquest altre tipus de potencial, considerarem que el valor d'aquest ens vindrà definit per

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{si } x < 0 \\ V_0 & \text{si } x > 0 \end{cases} \quad (4.31)$$

de manera que ens vindrà representat per la Figura 4.6.

Per avaluar el sistema farem servir l'equació de Schrödinger

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

i observant que $E > 0$ sempre. Així doncs, anem a analitzar-lo segons les regions que hem definit a la Figura 4.6.:

REGIÓ I. ($x < 0$).

Tenim $\psi_{\mathcal{I}}(x) = Ae^{i\frac{k}{\hbar}x} + Be^{-i\frac{k}{\hbar}x} = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$, amb $k^2 = \frac{2mE}{\hbar}$ i tenim E fixat.

REGIÓ II. ($x > 0$).

Tenim

$$\psi_{\mathcal{II}}(x) = \begin{cases} Ce^{iqx} + De^{-iqx} & ; \text{ amb } q^2 = \frac{2m(E-V_0)}{\hbar^2} \Rightarrow \text{Oscil·larà més lent } E > V_0 \\ Fe^{-\kappa x} + Ge^{\kappa x} & ; \text{ amb } \kappa = \frac{\sqrt{2m(V_0-E)}}{\hbar} > 0 \Rightarrow \text{Seran exponencials } E < V_0 \end{cases}$$

Ara, com hem fet en els exemples anteriors, el que hem de fer és veure que són solucions i que convergeixen a $x = 0$; és a dir, veure que la funció i la seva derivada són contínues. A més a més, una condició de contorn que podem considerar i que és d'utilitat, és considerar una font de partícules a l'esquerra i que llançarem en l'esglaó. Així doncs, observarem quantes partícules reboten i quantes paren. Treballarem amb corrents, doncs així avaluarem el flux de partícules com a constant.

Aleshores, per aquesta condició de contorn, tenim que $D = 0$, doncs no ens poden venir de l'infinit.

Avaluem el sistema segons les energies vers el potencial:

- $E > V_0$

$$(i) \psi_{\mathcal{I}}(0) = \psi_{\mathcal{II}}(0) \longrightarrow A + B = C$$

$$(ii) \psi'_{\mathcal{I}}(0) = \psi'_{\mathcal{II}}(0) \longrightarrow ik(A - B) = iqC \Rightarrow C = \frac{k}{q}(A - B)$$

Aleshores: $A + B = \frac{k}{q}(A - B) \Rightarrow 1 + \frac{B}{A} = \frac{k}{q}\left(1 - \frac{B}{A}\right) \Rightarrow \frac{B}{A} = \frac{k/q - 1}{k/q + 1} = \frac{k - q}{k + q}$,
i fàcilment, podem relacionar:

$$\frac{C}{A} = \frac{k}{q}\left(1 - \frac{k - q}{k + q}\right) = \frac{k}{q}\left(\frac{2k}{k + q}\right) = \frac{2k}{k + q}$$

Si recordem la primera secció del capítol, podem redefinir el corrent (equació 4.11) com

$$J(x, t) = \frac{\hbar}{m} \text{Im} \left[\psi^*(x) \frac{\partial}{\partial x} \psi(x) \right]$$

Per tant:

$$\begin{aligned}
J_{\mathcal{I}} &= \frac{\hbar}{m} \operatorname{Im} [(A^* e^{-ikx} + B^* e^{ikx}) (ikAe^{ikx} - ikBe^{-ikx})] = \\
&= \frac{\hbar k}{m} \left(|A|^2 - |B|^2 + \operatorname{Im} \left[\overbrace{A^* B e^{-i2kx}}^0 ik - \overbrace{AB^* e^{i2kx}}^0 ik \right] \right) = \\
&= \frac{\hbar k}{m} (|A|^2 - |B|^2) = J_{inc} + J_{ref}
\end{aligned}$$

i, de la mateixa manera:

$$J_{\mathcal{II}} = \frac{\hbar q}{m} |C|^2 = J_{trans}$$

on els subíndex «*inc*», «*ref*» i «*trans*» signifiquen incident, reflectit i transmès, respectivament.

Finalment, podem avaluar els coeficients de reflexió i de transmissió segons les definicions del corrent. El coeficient de reflexió ve definit per:

$$R = \left| \frac{J_{ref}}{J_{inc}} \right| = \frac{|B|^2}{|A|^2} = \left(\frac{k-q}{k+q} \right)^2 \quad (4.32)$$

i el coeficient de transmissió:

$$T = \left| \frac{J_{trans}}{J_{inc}} \right| = \frac{q}{k} \frac{|C|^2}{|A|^2} = \frac{4kq}{(k+q)^2} = \frac{4\sqrt{E(E-V_0)}}{(\sqrt{E} + \sqrt{E-V_0})^2} \quad (4.33)$$

on en la darrera igualtat hem introduït els valors de k i q .

Aquest coeficient ens avalua quantes partícules travessen l'esglaó de potencial, ja que segons amb l'energia que les llancem, si aquesta és superior al potencial passaran a l'altra banda. A més a més, contra tot pronòstic segons la mecànica clàssica, l'índex de reflexió no és nul, doncs l'expressió (4.33) és estrictament menor que 1 i sempre es compleix que

$$T + R = 1 \quad (4.34)$$

- $E < V_0$

Ara, de la mateixa manera que en el punt anterior, el que tenim és que fent el canvi $q \rightarrow ik$, obtenim $A + B = F$; $i\kappa(A - B) = -\kappa F$ i $G = 0$, ja que divergirà. Relacionant les expressions obtenim $\frac{B}{A} = \frac{k-i\kappa}{k+i\kappa}$ i avaluant

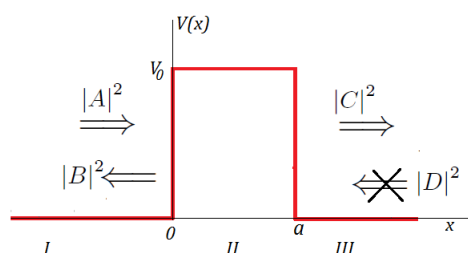


Figura 4.7: Representació d'una barrera de potencial. En aquest esquema ja hem presentat el significat físic de les constants de les solucions de les funcions d'ona i es pot observar que el potencial és constant en cadascuna de les tres regions en què es divideix l'espai.

el corrent:

$$\begin{cases} J_{\mathcal{I}} = -\frac{\hbar k}{m} (|A|^2 - |B|^2) & = J_{inc} + J_{ref} \\ J_{\mathcal{I}\mathcal{I}} = 0 \implies T = 0; & R = 0 \end{cases}$$

i si no oscil·la $J(x) = 0$.

Malgrat obtenim que l'índex de transmissió és zero (com a la física clàssica), hi ha una certa probabilitat (petita) de trobar partícules que penetrin a la regió de l'esglaió mitjançant l'efecte túnel. Aquest efecte però, el treballarem a continuació amb les barreres de potencial, doncs l'efecte és molt més pronunciat.

4.5 Barreres de potencial. Efecte túnel

Considerarem un potencial tal que

$$V(x) = \begin{cases} V_0 & \text{si } x \in [0, a] \\ 0 & \text{si } x \notin [0, a] \end{cases} \quad (4.35)$$

i que el representem a la Figura 4.7.

Aleshores, en aquest sistema, l'energia E del nostre estat serà diferent segons les regions. En la regió I i III tenim únicament energia cinètica i en la regió II tenim energia cinètica i potencial, tal que

$$p = \hbar\kappa = \sqrt{2m(V_0 - E)}$$

i la funció d'ona associada del sistema serà de la forma e^{ikx} amb k independent de V_0 . Anem a estudiar les solucions de les funcions d'ona en cada regió:

$$(I) \phi_I = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}; \quad k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$$

$$(II) \phi_{II} = Fe^{\kappa x} + Ge^{-\kappa x}; \quad \kappa = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}} > 0$$

$$(III) \phi_{III} = Ce^{ikx} + De^{-ikx}; \quad \text{la font ve de l'esquerra}$$

observant que k és purament imaginària. A més a més, les amplituds A , B i C estan relacionades, com en el cas anterior, amb el corrent de partícules, podent definir les densitats de corrent incident, reflectit i transmès¹³. Aleshores, a partir de relacionar aquestes amplituds, podem veure quantes partícules incidents es transmeten i quantes es reflecteixen en funció dels paràmetres del sistema. Per fer-ho, aplicarem continuïtat de ϕ i ϕ' :

$$x = 0 \quad \begin{cases} A + B = F + G & (1) \\ ik(A - B) = \kappa(F - G) & (2) \end{cases}; \quad x = a \quad \begin{cases} Ce^{ika} = Fe^{\kappa a} + Ge^{-\kappa a} & (3) \\ ik(Ce^{ika}) = \kappa(Fe^{\kappa a} - Ge^{-\kappa a}) & (4) \end{cases}$$

Un cop determinades aquestes relacions, podem treballar-les i manipular-les per obtenir el que desitjem. Si fem $\kappa \cdot (3) \pm (4)$:

$$\begin{cases} (\kappa + ik)Ce^{ika} = 2\kappa Fe^{\kappa a} & (5) \\ (\kappa - ik)Ce^{ika} = 2\kappa Ge^{-\kappa a} & (6) \end{cases}$$

i $ik \cdot (1) + (2)$:

$$2(ik)A = F(ik + \kappa) + G(ik - \kappa) \quad (7)$$

Ara, (5) i (6) aplicat a (7) tenim

$$\begin{aligned} 2(ik)A &= (ik + \kappa)^2 e^{ik-\kappa a} \frac{C}{2\kappa} - (ik - \kappa)^2 e^{ik+\kappa a} \frac{C}{2\kappa} = \\ &= \frac{C}{2\kappa} e^{ik-\kappa a} (-k^2 + 2ik\kappa + \kappa^2) - \frac{C}{2\kappa} e^{ik-\kappa a} (-k^2 - 2ik\kappa + \kappa^2) = \\ &= \frac{C}{2\kappa} e^{ika} (2k^2 \sinh(\kappa a) + 4ik\kappa \cosh(\kappa a) - 2\kappa^2 \sinh(\kappa a)) \end{aligned}$$

Si ara avaluem el coeficient de transmissió, obtenim prèviament que

$$\frac{C}{A} = 2ik\kappa e^{-ika} (k^2 \sinh(\kappa a) + 2ik\kappa \cosh(\kappa a) - \kappa^2 \sinh(\kappa a))$$

¹³A més a més, avaluant la Figura 4.7., es pot comprovar que la probabilitat es conserva, doncs $|A|^2 + |B|^2 = |C|^2$

i per tant, com per definició tenim que $T = \frac{|C|^2}{|A|^2}$:

$$T = \frac{4k^2\kappa^2}{(k^2 - \kappa^2)^2 \sinh^2(\kappa a) + 4k^2\kappa^2 \cosh^2(\kappa a)} = \frac{(2k\kappa)^2}{(k^2 + \kappa^2)^2 \sinh^2(\kappa a) + (2k\kappa)^2}$$

on en la darrera igualtat hem utilitzat que $\cosh^2 - \sinh^2 = 1$.

Sabent que $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$; $\kappa^2 = \frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}$ i, així doncs $k^2 + \kappa^2 = \frac{2mV_0}{\hbar^2}$, obtenim finalment

$$0 < T = \left(1 + \frac{(V_0^2)}{4E(V_0 - E)} \sinh^2(\kappa a) \right)^{-1} < 1$$

Observem que el coeficient de transmissió és positiu i clàssicament, en el règim d'energia en què ens trobem ($E < V_0$) aquest coeficient és nul!! Per tant observem que entrem en una regió prohibida a la clàssica, doncs tenim transmissió si $\kappa a \gg 1$ i, per tant $\sinh(\kappa a) = \frac{1}{2}(e^{\kappa a} - e^{-\kappa a}) \simeq \frac{1}{2}e^{\kappa a}$:

$$T = \frac{16E(V_0 - E)}{V_0^2} e^{-2\kappa a} \quad (4.36)$$

És a dir, quant més «gruix» tingui la barrera, menys transmissió tindrem. Aquest efecte és el que ja hem anomenat a la secció anterior com l'**EFFECTE TÚNEL**.

És important remarcar una de les aplicacions més importantse d'aquest efecte: **EL MICROSCOPI D'EFFECTE TÚNEL** (SCANNING TUNNELING MICROSCOPE «STM»).

A grans trets, el microscopi d'efecte túnel el que tenim és que hi circula una intensitat proporcional al coeficient de transmissió i tindrem una certa funció treball que depèn del material (V_0), de manera que ens queda un potencial associat amb pinta de barrera. Aleshores, el coeficient de transmissió ens vindrà determinat per

$$I \propto T = \frac{16E(V_0 - E)}{V_0^2} e^{-2\kappa a}$$

i d'aquí podem estimar el valor de κ que dependrà de la funció treball i finalment, determinar a mesurant únicament la transmissió electrònica.

A continuació avaluarem el cas en què $E \geq V_0$, on es procedirà de la mateixa manera, excepte que ara $\kappa = -iq$ i passem a tenir coses que oscil·len:

$$T = \frac{(2kq)^2}{(k^2 + q^2)^2 \sin^2(qa) + (2kq)^2} = \left(1 + \frac{V_0}{4E(E - V_0)} \sin^2(qa) \right)^{-1} \quad (4.37)$$

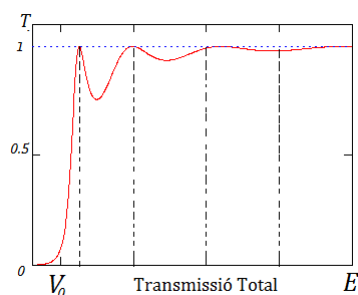


Figura 4.8: Coeficient de transmissió en funció de l'energia d'una certa funció donat un potencial V_0 .

$$\text{amb } q^2 = \frac{2m(E-V_0)}{\hbar^2}.$$

Aquest raonament és vàlid també quan el nostre potencial $V_0 \rightarrow -V_0$, és a dir, de barrera de potencial a pou finit de potencial, obtenint que per valors $E \leq 0$ tenim estats lligats.

Clàssicament esperàvem una transmissió total ($T = 1$) en aquest cas, però la quàntica ens permet sempre una certa reflexió. La resolució és idèntica al cas anterior, però el concepte interessant és veure quan es produeix la transparència completa, és a dir, $T = 1$, $R = 0$.¹⁴ Aquest fenomen succeeix quan el sinus és zero, és a dir, quan $ka = n\pi$ i això només passa quan l'amplada de la barrera és $a = \frac{n\pi}{k}$ per $n \in \mathbb{N}$; en definitiva, quan és un múltiple exacte o un múltiple i la meitat de la longitud d'ona de De Broglie¹⁵. A la Figura 4.8. es pot observar la gràfica del coeficient de transmissió respecte l'energia.

Un exemple anàleg és el conegut **EFFECTE DE RAMSAUER-TOWNSEND** (1920). Aquest efecte és un fenomen físic que involucra la dispersió d'electrons de baixa energia per àtoms d'un gas noble. Ramsauer i Townsend, independentment, van veure que per contra de la predicció de la probabilitat de col·lisió en un model clàssic (disminueix monòtonament quan augmenta l'energia de l'electró), la probabilitat de col·lisió entre els electrons i els àtoms de gas noble, té un valor mínim per un valor concret d'energia cinètica dels electrons en cada gas¹⁶.

Aquesta energia mínima es va poder explicar gràcies a les propietats ondulatòries de l'electró i modelant l'àtom amb un pou quadrat. Per tant, podem entendre-ho com una funció d'ona dels electrons creuant una barrera de potencial amb un múltiple exacte o un múltiple i una meitat de la longitud d'ona de De Broglie.

¹⁴ Aquest efecte ha estat molt estudiat pel departament d'Electromagnetisme de la Universitat Autònoma de Barcelona, on han estudiat l'elaboració d'una «capa d'invisibilitat».

¹⁵ $\lambda_B = \frac{2\pi}{k}$; amb $p = \hbar k$.

¹⁶ Per exemple, pel Xenó aquesta energia és de 0.7 eV.

Finalment presentarem un comentari addicional important. Aquest és que si avaluem el corrent de manera que $\psi_1(x) \rightarrow J_1(x)$ i $\psi_2(x) \rightarrow J_2(x)$, obtenim que la funció d'ona resultant és

$$\psi = \psi_1 + \psi_2 \rightarrow J_1 + J_2 + \underset{0}{\mathcal{O}}$$

és a dir, tenim termes positius no nuls que també contribueixen. Aquests termes són termes creuats d'interferència, per tant, si $\psi_1(x) \sim e^{ikx}$ i $\psi_2(x) \sim e^{iqx}$, el corrent total serà la suma quan $q = -k$, és a dir:

$$\psi = \psi_1 + \psi_2 \rightarrow J_1 + J_2 + \overset{= 0 \Leftrightarrow q = -k}{\cancel{\mathcal{O}}}$$

4.6 Potencial delta

El potencial delta és el cas límit del pou quadrat infinit o bé de les barreres de potencial. Nosaltres ens centrarem en el cas de la barrera de potencial¹⁷, on el potencial ens vindrà determinat per:

$$V_0 = g\delta(x) \tag{4.38}$$

que el podem veure representat a la Figura 4.9.

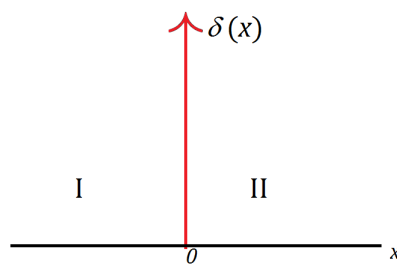


Figura 4.9: Representació del potencial delta en el cas límit de barreres de potencial.

Així doncs, en aquest límit, l'amplada del potencial tendeix cap a zero ($a \rightarrow 0$) i el valor del potencial a infinit ($V_0 \rightarrow \infty$) i imposarem que el producte entre

¹⁷L'única diferència que hi ha respecte el pou quadrat infinit és que el potencial serà negatiu.

aquests dos paràmetres sigui constant, tal que

$$a \cdot V_0 = g = \text{cnt}$$

Aquest potencial el podem estudiar de dues maneres diferents:

1. Deduïm el comportament estudiant el sistema segons com actua una funció d'ona que travessa una barrera de potencial prenent els límits oportuns. Per fer-ho, considerarem que l'amplada de la barrera tendeixi a zero, obtenint així les dues regions representades a la Figura 4.9. i, d'aquesta manera, l'estat propi de l'energia estarà definit només en dues parts:

$$\phi_E(x) = \begin{cases} Ae^{ikx} + B^{-ikx} & \text{si } x \leq 0 \\ Fe^{ikx} & \text{si } x \geq 0 \end{cases}$$

amb $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$.

D'altra banda, en el límit del sistema en què $x = 0$, tenim que $k = -i\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{g}{a} - E\right)}$ i recuperant les expressions de la barrera de potencial pel límit $a \rightarrow 0$, es compleix que¹⁸:

$$\begin{aligned} \sinh(qa) &= \sinh(\xi\sqrt{a}) \sim \xi\sqrt{a} \\ \cosh(qa) &= \cosh(\xi\sqrt{a}) \sim 1 \\ k^2 \pm q^2 &= \pm \frac{\alpha^2}{a^2} \end{aligned}$$

Si ara substituïm aquestes relacions a l'expressió del coeficient de transmissió de les barreres de potencial, tenim:

$$T = \left(1 + \frac{m}{2\hbar E} \frac{V_0^2 a^2}{g^2}\right)^{-1} \quad (4.39)$$

Com bé hem dit a l'inici de la secció, podríem haver realitzat l'anàleg però considerant el pou de potencial. La diferència és que $g < 0$ i recuperant el cas finit, determinariem un règim oscil·latori que quan l'amplada del pou s'anés aproximant a zero deixaria de cabre, obtenint així un estat lligat on la probabilitat cau en arribar al pou.

2. Deduïm el comportament estudiant directament l'equació de Schrödinger

¹⁸Definim $q = \sqrt{\frac{2mg}{\hbar^2} \frac{1}{\sqrt{a}}} := \xi$

independent del temps:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \phi(x) = (E - V_0) \phi(x) = (E - g\delta(x)) \phi(x)$$

En els darrers potencials que havíem treballat, eren tots regulars i podíem imposar que la seva derivada fos zero. Això en realitat és una conseqüència de l'equació de Schrödinger i que no es compleix per potencials patològics com el potencial delta.

Si integrem als dos costats de l'equació d'Schrödinger, entre x i $x + \epsilon$, obtenim:

$$\varphi'_{II}(x + \epsilon) - \varphi'_{II}(x - \epsilon) = \frac{2m}{\hbar^2} \int_{x-\epsilon}^{x+\epsilon} (V(x) - E) \phi(x) dx$$

en que si el potencial és constant obtenim que $\varphi'_{II}(x + \epsilon) - \varphi'_{II}(x - \epsilon) = \epsilon$.

Per altra banda, com nosaltres tenim un potencial delta, les derivades de la funció d'ona no són contínues i se'ns produirà un salt (canvi de signe). Per avaluar-la, com la discontinuïtat se'ns presenta al voltant del zero, resoldrem la següent integral:

$$\varphi'_{II}(\epsilon) - \varphi'_{II}(-\epsilon) = \frac{2m}{\hbar^2} \int_{-\epsilon}^{+\epsilon} (g\delta(x) - E) \phi(x) dx$$

de manera que ho podem reescriure com

$$\varphi'_{II}(0) - \varphi'_{II}(0) = \varphi'(0^+) - \varphi'(0^-) = \frac{2mg}{\hbar^2} \varphi(0) \quad (4.40)$$

el que ens ve a dir que ens queda un estat lligat d'energia

$$E = -\frac{mg^2}{2\hbar^2}$$

4.7 Partícula lliure

Acabat els exemples de potencials i a falta de presentar l'oscil·lador harmònic, treballarem el cas de la partícula lliure. Es considera una partícula lliure aquella que no es troba sota els efectes d'un potencial. Així doncs, el seu hamiltonià ve

descriu únicament per l'energia cinètica:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} \quad (4.41)$$

Com hem fet fins ara, ens interessa veure les funcions d'ona associades a aquestes partícules i per fer-ho, aplicarem l'equació de Schrödinger independent del temps, on trobarem les funcions pròpies del hamiltonià:

$$\begin{aligned} \hat{H} |\varphi_E\rangle &= E |\varphi_E\rangle \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \varphi_E(x) &= E \varphi_E(x) \end{aligned}$$

Si resollem aquesta equació obtenim¹⁹:

$$\varphi_E(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\pm i p x / \hbar} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\pm i k x} \quad (4.42)$$

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{(k\hbar)^2}{2m} \quad (4.43)$$

on com ja sabem $k = \pm \frac{p}{\hbar} = \pm \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$.

Si ara volem avaluar la dependència temporal del nostre estat, apliquem l'equació de Schrödinger dependent del temps i, fent servir el resultat anterior ((4.42), (4.43)), tenim que²⁰

$$\begin{aligned} \psi_E(x, t) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\pm i k x} e^{-i E / \hbar t} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\pm i k x} e^{-i \frac{(k\hbar)^2}{2m\hbar} t} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\pm i k \left(x - \frac{\hbar k}{2m} t\right)} \end{aligned}$$

Hem d'anar amb compte a l'hora d'avaluar-lo doncs no està ben normalitzat i, per tant, no és un estat físic.

Anteriorment ja hem vist que els estats propis del hamiltonià són propis del moment lineal en els termes cinètics²¹, de manera que existeix una base d'estats propis comuns entre l'operador hamiltonià i l'operador moment lineal i com en

¹⁹Notem que per aquests estats propis tenim $|\varphi(x, t)|^2 = C \neq 0 \forall x \in \mathbb{R}$, el que ens diu que la partícula està totalment deslocalitzada i $\Delta x = \infty$. Si apliquem el principi d'indeterminació de Heisenberg obtenim que $\Delta p = 0$, tal i com podríem esperar d'un estat propi de l'operador moment lineal.

²⁰En el resultat de la dependència temporal que tenim a continuació, es pot observar que presenta una similitud amb l'equació d'ones planes:

$$\pm i k (x - vt)$$

que podem veure a les notes d'Òptica

²¹Recordeu la segona equació de Ehrenfest.

una dimensió no hi ha degeneració dels estats propis del hamiltonià, aquesta serà la de tots els moments lineals possibles. Així doncs, pren més sentit l'expressió (4.43), doncs l'energia d'un estat està intrínsecament relacionada amb el moment lineal (tal i com passava a la Física clàssica).

Si volem caracteritzar aquesta funció d'ona, tal i com hem comentat abans, es pot interpretar com una ona plana, que queda completament determinada o bé per la part real o bé per la imaginària de l'exponencial. Si per conveniència escollim la part real:

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\pm ik(x - \frac{\hbar k}{2m}t)} = \boxed{\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \cos\left(kx - \frac{\hbar k^2}{2m}t\right)} \pm i \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \sin\left(kx - \frac{\hbar k^2}{2m}t\right)$$

i com que aquestes ones són de la forma $A \cos(kx - \omega t)$, podem analitzar el seu nombre d'ona i determinar la velocitat de propagació per comparar-les amb les ones clàssiques.

El primer que podem observar és que si $k > 0$ la partícula es propagarà d'esquerra a dreta i si $k < 0$, la partícula es propagarà de dreta a esquerra. A més a més, si recordem que la longitud d'ona ens ve donada per l'expressió (1.42) i la freqüència per

$$\nu = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{\hbar k^2}{4\pi m} = \frac{p^2}{2mh}$$

Per tant, la velocitat de propagació (o de fase) ens vindrà determinada per²²

$$v_p = \lambda\nu = \frac{h}{p} \frac{p^2}{2mh} = \frac{p}{2m}$$

L'espectre d'energies és continu i ocupa tot \mathbb{R}^+ , doncs els possibles valors de p^2 també són tot \mathbb{R}^+ . Aleshores, tenint en compte això, anem a veure l'evolució temporal d'una partícula lliure d'ones qualsevol.

Considerarem un electró en un estat quàntic $|\psi\rangle$:

- En espectre discret tindriem: $|\psi\rangle = \sum_E c_E e^{-i\frac{E}{\hbar}t} |\varphi_E\rangle$.

²²Si observem la correspondència amb l'equació d'ones planes que ja havíem comentat, tenim que la velocitat de fase que determinem correspon a la velocitat de l'expressió.

- En el cas d'espectre continu

$$\begin{aligned} |\psi(0)\rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{\psi}(k) |k\rangle \Rightarrow \psi(x, 0) = \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{\psi}(k) \varphi_k(x) dk = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{\psi}(k) e^{ikx} dk \end{aligned}$$

i si fem l'evolució temporal, tenint en compte les expressions (4.42) i (4.43):

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{\psi}(k) e^{-i\frac{\hbar k^2}{2m}t} |k\rangle \Rightarrow \psi(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{\psi}(k) e^{-i\frac{\hbar k^2}{2m}t} \langle x | k \rangle dk = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{\psi}(k) e^{ik(x - i\frac{\hbar k^2}{2m}t)} dk \end{aligned}$$

A més a més, podem trobar la funció d'ones $|\psi\rangle$ respecte \hat{k} utilitzant la transformada de Fourier:

$$\tilde{\psi}(k) = \langle k | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_k^*(x) \psi(x) dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ikx} \psi(x) dx$$

4.7.1 Evolució d'un Paquet d'ones

A continuació, estudiarem l'evolució d'un estat no estacionari descrit per una funció d'ona Gaussiana.

Sigui $|\psi\rangle$ un estat gaussià, és a dir, un estat amb una gaussiana centrat a zero²³ com a funció d'ones:

$$\psi(x) = \frac{1}{(2\pi\sigma_x^2)^{1/4}} e^{-\frac{x^2}{4\sigma_x^2}} \quad (4.44)$$

Observem doncs que utilitzem la variable σ_x , doncs si avaluem l'estat en l'espai de coordenades i volem determinar la incertesa o variància de la posició, serà aquest paràmetre. De fet, per a una funció d'ona gaussiana podem interpretar aquesta variància en la posició com l'«amplada d'aquesta gaussiana». Així doncs, com més «ample» és la gaussiana, més distribuïda està la partícula en

²³ Escollim per conveniència i simplicitat centrada a zero, sinó simplement s'hauria d'escriure $x^2 \rightarrow (x - x_0)^2$

l'espai i , per tant, més incerta és la seva localització. A la Figura 4.10. podem veure representada la funció d'ona gaussiana en la representació de coordenades.²⁴

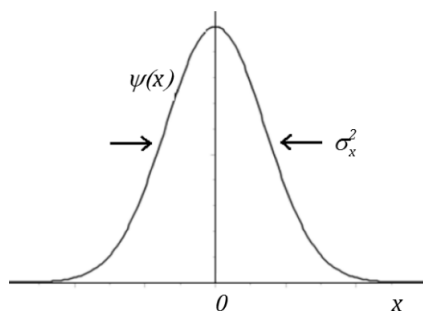


Figura 4.10: Representació d'una funció d'ona gaussiana

D'aquesta manera, la probabilitat de trobar aquesta partícula en el punt x (un entorn petit) és

$$Pr(x) = |\psi(x, 0)|^2 = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_x^2}} e^{-\frac{x^2}{2\sigma_x^2}}$$

amb $\langle x \rangle = 0$ i $\langle x^2 \rangle = \sigma_x^2$.

Ara, si volem determinar la funció d'ona en la base del moment lineal, hem de realitzar la transformada de Fourier de la nostra funció en la base de les x i, per fer-ho, necessitarem saber resoldre integrals gaussianes²⁵. En aquest cas concret necessitem:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(ax^2+bx)} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} e^{-\frac{b^2}{4a}} \quad (4.45)$$

sempre i quan $\text{Re}(a) > 0$; $\forall a, b \in \mathbb{C}$.

²⁴Tindriem el mateix en representació de moments però amb σ_p , doncs com bé sabem per anar d'una representació a l'altra utilitzem les transformades de Fourier i la transformada de Fourier d'una gaussiana és una gaussiana; per tant la funció d'ona gaussiana en representació de moments serà molt semblant a la de coordenades. Ho veurem en un parell de paràgrafs.

²⁵Al primer capítol de les notes «Termodinàmica i Mecànica estadística» disposem de les solucions per a aquestes integrals més comunes. Com les haurem d'anar utilitzant, presentem la relació

$$\int_0^{\infty} dx x^m e^{-ax^2} = \frac{\Gamma\left(\frac{m+1}{2}\right)}{2a^{\frac{m+1}{2}}}$$

juntament amb les següents funcions:

$$\begin{aligned} \Gamma(n+1) &= n\Gamma(n) \\ \Gamma(1/2) &= \sqrt{\pi} \end{aligned}$$

Així doncs, utilitzant l'expressió (4.7) per canviar de base, utilitzant (4.45) i definint el paràmetre $\sigma_p = \frac{\hbar}{2\sigma_x}$ com la incertesa del moment lineal, obtenim:

$$\tilde{\psi}(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \frac{1}{(2\pi\sigma_x^2)^{1/4}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\frac{p}{\hbar}x} e^{-\frac{x^2}{4\sigma_x^2}} dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_p^2}} e^{-\frac{p^2}{4\sigma_p^2}}$$

i observem que en la base de moments, també tenim la funció centrada al zero.

Ara podem avaluar quin moment té avaluant $Pr(k) = |\langle k | \psi \rangle|^2 = |\tilde{\psi}(k, 0)|^2$ amb $k \equiv \frac{p}{\hbar}$:

$$\begin{aligned} \langle p \rangle &= \langle \psi | \hat{p} | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi(x) dx = \\ &= -i\hbar \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_x^2}} \underbrace{\left(-\frac{x^2}{2\sigma_x^2} \right)}_{\text{senar}} \underbrace{e^{-\frac{x^2}{2\sigma_x^2}}}_{\text{parell}} dx = 0 \end{aligned}$$

i

$$\begin{aligned} \langle p^2 \rangle &= \langle \psi | \hat{p}^2 | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 \psi(x) dx = \\ &= -\hbar^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_x^2}} \left(-\frac{1}{2\sigma_x^2} + \frac{x^2}{4\sigma_x^4} \right) e^{-\frac{x^2}{2\sigma_x^2}} dx = \\ &= \frac{\hbar^2}{2\sigma_x^2} - \frac{\hbar^2\sigma_x^2}{4\sigma_x^4} = \frac{\hbar^2}{4\sigma_x^2} = \sigma_p^2 \end{aligned}$$

Per tant, comparant σ_x^2 i σ_p^2 a partir de les variàncies, tenim que

$$\sigma_x^2 \sigma_p^2 = \left(\frac{\hbar}{2} \right)^2 \Rightarrow \boxed{\Delta x \Delta p = \frac{\hbar}{2}}$$

és a dir, saturem Heisenberg!

Variació amb el temps.

A continuació avaluarem com varia amb el temps. A la base de les x no ho podem veure, doncs al ser lliure no és pròpia del hamiltonià, per tant, treballarem amb la del moment lineal, projectant la funció d'ones en representació dels moments

a l'espai de les coordenades:

$$\begin{aligned}\psi(x, t) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int \tilde{\psi}(p, 0) e^{i\frac{p}{\hbar}x} e^{-i\frac{p^2}{2m}\frac{t}{\hbar}} dp = \mathcal{N} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-p^2\left(\frac{\sigma_x^2}{\hbar} + i\frac{t}{2m\hbar}\right)} e^{i\frac{p}{\hbar}x} \\ &= \frac{1}{(2\pi\sigma_x^2)^{1/4}} \frac{1}{\left(1 + i\frac{\hbar t}{2m\sigma_x^2}\right)^{1/2}} e^{-\frac{x^2}{4\sigma_x^2\left(1 + i\frac{\hbar t}{2m\sigma_x^2}\right)}} = \\ &= \frac{1}{(2\pi\sigma_x^2)^{1/4}} \frac{1}{\left(1 + i\frac{\hbar t}{2m\sigma_x^2}\right)^{1/2}} e^{-\frac{x^2\left(1 - i\frac{\hbar t}{2m\sigma_x^2}\right)}{4\sigma_x^2(t)}} =\end{aligned}$$

on \mathcal{N} és un factor de normalització, $i\frac{\hbar t}{2m\sigma_x^2}$ és una fase global de l'estat i $\sigma_x^2(t) = \sigma_x^2\left(1 + \left(\frac{\hbar t}{2m\sigma_x^2}\right)^2\right)$ és la variància de la nostra gaussiana que depèn del temps.

Ara podem estudiar com varia la probabilitat segons el temps:

$$Pr(\psi(x, t)) = |\psi(x, t)|^2 = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_x^2(t)}} e^{-\frac{x^2}{2\sigma_x^2(t)}}$$

Per tant, obtenim una distribució gaussiana de la probabilitat centrada a l'origen tal que²⁶

$$\sigma_x^2(t) = \sigma_x^2(0) + \left(\frac{\hbar t}{2m}\right)^2 \frac{1}{\sigma_x^2(0)} = \sigma_x^2(0) + \frac{\sigma_p^2(0)}{m^2} t^2$$

Quin estat variarà més ràpidament?

Quan $\sigma_x(0)$ sigui molt petita, $\sigma_p(0)$ serà molt gran i el moment estarà molt descentralitzat. Així doncs, l'evolució en el temps del moment serà fatal, doncs augmentarà molt i de cop.

²⁶on utilitzarem $\sigma_p^2 = \frac{\hbar^2}{4\sigma_x^2}$

Conseqüències de que el moment lineal augmenti

Si donem un «cop» a la partícula variarem el moment lineal essent $p \rightarrow p + p_0$, definint $p_0 = mv$. Per tant

$$\begin{aligned} \psi(x, 0) &= \frac{1}{(2\pi\sigma_x^2)^{1/4}} e^{-\frac{x^2}{4\sigma_x^2}} e^{i\frac{p_0}{\hbar}x} \\ &\Downarrow \text{Transforma de Fourier} \\ \tilde{\psi}(p, t=0) &= \frac{1}{\left(\frac{\pi}{2\sigma_x^2}\hbar^2\right)^{1/4}} e^{-\frac{(P-p_0)\sigma_x^2}{\hbar^2}} = \frac{1}{(2\pi\sigma_p^2)^{1/4}} e^{-\frac{(P-p_0)}{\hbar^2\sigma_p^2}} \end{aligned}$$

Si ara recordem les expressions (4.2) i (4.4) corresponents a l'operador traslació, relacionat amb el moment i que ens mou la x tal que

$$e^{-i\frac{a}{\hbar}\hat{p}}|x\rangle = |x+a\rangle$$

tenim anàlogament l'operador invers²⁷ que genera cops, relacionat amb la posició tal que

$$e^{-i\frac{p_0}{\hbar}\hat{x}}|p\rangle = |p+p_0\rangle$$

és a dir, ens varia el moment (traslació) i ens augmenta una fase:

$$\begin{aligned} |p=0\rangle &\Rightarrow \varphi_{p=0}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \\ &\downarrow \text{Aplicuem la fase } e^{i\frac{p_0}{\hbar}\hat{x}} \\ |p_0\rangle &\Rightarrow \varphi_{p_0}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{i\frac{p_0}{\hbar}x} \end{aligned}$$

Per tant, tal i com hem comentat altres vegades, si una funció oscil·la, tindrà un moment associat a la part cinètica del hamiltonià. Anem a veure com evoluciona l'estat en el temps al afegir-li una fase:

$$\tilde{\psi}(p, t) = \psi(p, 0) e^{-i\frac{p^2}{2m\hbar}t}$$

doncs $|\psi\rangle = \int \tilde{\psi}(p) e^{-i\frac{E_0}{\hbar}t} |p\rangle = \int \tilde{\psi}(p, t) |p\rangle$, i per tant

$$\psi(x, t) = \frac{1}{(2\pi\sigma_x^2)^{1/4}} \frac{1}{\left(1 + i\frac{\hbar t}{2m\sigma_x^2}\right)^{1/2}} e^{-\frac{(x-vt)^2}{4\sigma_x^2\left(1 + i\frac{\hbar t}{2m\sigma_x^2}\right)}} e^{i\frac{1}{\hbar}(mvx - 1/2mv^2t)}$$

on el darrer terme exponencial correspon a la fase global i aquesta no afecta a la probabilitat d'estar en un lloc.

²⁷Aquest el veurem a la següent part de les notes amb més detall.

El paquet es mou a $\langle x \rangle = vt$, amb variància $\sigma_x^2(t) = \sigma_x^2(0) \left[1 + \left(\frac{\hbar t}{2m\sigma_x^2} \right)^2 \right]$ i és independent de p_0 .

Si ara treballem amb l'equació de Schrödinger, observem que no és invari- ant, doncs depèn de les coordenades (**no és covariant!**) i per tant, hem de suplementar-ho amb una fase tal que

$$\psi(x, t) = \psi'(x', t') e^{i/\hbar(mvx - \frac{1}{2}mv^2t)} = \psi'(x', t') e^{i/\hbar(p_0x - \frac{p_0^2}{2m}t)}$$

Anem a justificar-ho:

Fixem-nos que per ones planes $\psi_p(x, t) = e^{i/\hbar(px - Et)}$, si treballem amb l'ex- ponencial:

$$\begin{aligned} px - Et &= (p' + mv)(x' + vt) - \frac{(p' + mv)^2}{2m}t = \\ &\underbrace{=}_{t=t'} p'x' - E't' + \underbrace{mvx - \frac{1}{2}mv^2t}_{(*)} \end{aligned}$$

(*) realitzem un increment de fase $\delta\phi$ i com $\delta\phi$ és independent de p_0 , la fase és la mateixa per a tot estat $\psi(x)$, doncs $|\psi\rangle = \int \psi(p) |p\rangle dp$, tenim finalment

$$\psi_p(x, t) = \psi_p(x', t') e^{i/\hbar(mvx - \frac{1}{2}mv^2t)}$$

4.8 Oscil·lador harmònic unidimensional

El moviment d'un oscil·lador harmònic clàssic ve descrit per la llei de Hooke:

$$F = -kx = m \frac{d^2x}{dt^2}$$

en que la solució de l'equació diferencial és

$$x(t) = A \sin(\omega t) + B \cos(\omega t)$$

on $\omega \equiv \sqrt{\frac{k}{m}}$ és la freqüència angular o pulsació de l'oscil·lació. Així doncs l'energia potencial es pot descriure com

$$V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2x^2 = \frac{1}{2}kx^2 \tag{4.46}$$

en que ens descriu unha paràbola.

Aleshores, el hamiltonià del sistema ens ve descrit per

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \quad (4.47)$$

o bé en la base de les x :

$$H = -\frac{\hbar}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \quad (4.48)$$

Aleshores, a partir d'aquesta energia intentarem solucionar l'equació de Schrödinger independent del temps:

$$-\frac{\hbar}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \varphi(x) + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \varphi(x) = E\varphi(x) \quad (4.49)$$

Per solucionar-la podem treballar amb el mètode algebraic i el mètode analític. Nosaltres ens centrarem en aquesta part en la solució analítica, doncs l'algebraica la posarem fins a la part de la Mecànica Matricial.

4.8.1 Mètode analític

Comencem a partir de l'expressió (4.49). Primer de tot introduïrem una variable adimensional

$$\xi \equiv \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \quad (4.50)$$

aleshores, podem reescriure l'equació de Schrödinger com

$$\frac{d^2}{d\xi^2} \varphi(\xi) = \left(\xi^2 - \frac{2E}{\hbar\omega} \right) \varphi \quad (4.51)$$

Aleshores, hem de solucionar aquesta equació obtenint els valors permesos de l'energia. Si considerem gran el paràmetre ξ (és a dir x gran), dominarà respecte de $\frac{2E}{\hbar\omega}$ i tindrem que (4.51) s'aproximarà com

$$\frac{d^2}{d\xi^2} \varphi(\xi) \approx \xi^2 \varphi(\xi)$$

i la solució la podem aproximar com

$$\varphi(\xi) \approx Ae^{-\xi^2/2} + Be^{+\xi^2/2} \quad (4.52)$$

Per tant, podem observar que el terme B no és normalitzable i les úniques solucions possibles són de la forma asimptòtica. Així doncs, considerem una

funció $f(\xi)$ que té una forma similar a la nostra funció d'ona, tal que

$$\varphi(\xi) = f(\xi)e^{-\xi^2/2}$$

que si la derivem tenim

$$\frac{d\varphi(\xi)}{d\xi} = \left(\frac{df(\xi)}{d\xi} - \xi f(\xi) \right) e^{-\xi^2/2}$$

i

$$\frac{d^2\varphi(\xi)}{d\xi^2} = \left(\frac{d^2f(\xi)}{d\xi^2} - 2\xi \frac{df(\xi)}{d\xi} + (\xi^2 - 1) f(\xi) \right) e^{-\xi^2/2}$$

Aleshores, l'expressió (4.51) quedarà com

$$\frac{d^2f(\xi)}{d\xi^2} - 2\xi \frac{df(\xi)}{d\xi} + \left(\frac{2E}{\hbar\omega} - 1 \right) f(\xi) = 0 \quad (4.53)$$

Per a determinar una solució a aquesta equació diferencial, podem expandir la funció $f(\xi)$ en una sèrie de potències, tal que

$$f(\xi) = a_0 + a_1\xi + a_2\xi^2 + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \xi^k \quad (4.54)$$

i que si la derivem

$$\begin{aligned} \frac{df(\xi)}{d\xi} &= a_1 + 2a_2\xi + 3a_3\xi^2 + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} k a_k \xi^{k-1} \\ \downarrow \\ \frac{d^2f(\xi)}{d\xi^2} &= 2a_2 + 6a_3\xi + 12a_4\xi^2 + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} (k+1)(k+2) a_{k+2} \xi^k \end{aligned}$$

si ho introduïm a l'expressió (4.53) trobem

$$\sum_{k=0}^{\infty} \left[(k+1)(k+2) a_{k+2} - 2k a_k + \left(\frac{2E}{\hbar\omega} - 1 \right) a_k \right] \xi^k = 0 \quad (4.55)$$

Observem que de la singularitat de les expansions en sèrie de potències, la variable ξ ha de desaparèixer, obtenint

$$(k+1)(k+2) a_{k+2} - 2k a_k + \left(\frac{2E}{\hbar\omega} - 1 \right) a_k = 0$$

i per tant:

$$a_{k+2} = \frac{(2k+1 - \frac{2E}{\hbar\omega})}{(k+1)(k+2)} a_k \quad (4.56)$$

Aleshores, aquesta fórmula de recurrència és totalment equivalent a la de Schrödinger, on tenim generadors de funcions parells i imparells, tal que

$$f(\xi) = f_{parell}(\xi) + f_{senar}(\xi) \quad (4.57)$$

de manera que

$$f_{parell}(\xi) \equiv a_0 + a_2\xi^2 + a_4\xi^4 + \dots$$

$$f_{senar}(\xi) = a_1\xi + a_3\xi^3 + a_5\xi^5 + \dots$$

Ara, per eliminar el comportament asimptòtic de la funció d'ona, denominarem al terme més gran de k com n , de manera que la fórmula de recurrència ens implicarà que $a_{n+2} = 0$. Per a que tinguem unes solucions físiques acceptables, hem de tenir que

$$\frac{2E}{\hbar\omega} = 2n + 1 \quad (4.58)$$

per un $n \in \mathbb{Z}$.

L'expressió (4.58) la podem reescriure com

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega \quad (4.59)$$

per $n = 0, 1, 2, 3, \dots$

Si ara introduïm els valors permesos de l'energia, la fórmula de recurrència (4.56) serà

$$a_{k+2} = \frac{-2(n-j)}{(j+1)(j+2)} a_k \quad (4.60)$$

Per tant, si $n = 0$, tenim un únic terme a la sèrie:

$$f_0(\xi) = a_0$$

aleshores

$$\varphi_0(\xi) = a_0 e^{-\xi^2/2}$$

Si ara avaluem $n = 1$, tenim que $a_0 = 0$ i quan $k = 1$ a (4.60) $a_3 = 0$, aleshores

$$f_1(\xi) = a_1\xi$$

i

$$\varphi_1(\xi) = a_1 \xi e^{-\xi^2/2}$$

Per $n = 2$, $k = 0$ tenim que $a_2 = -2a_0$ i quan $k = 2$ a (4.60) $a_4 = 0$, aleshores

$$f_2(\xi) = a_0 (1 - 2\xi^2)$$

i

$$\varphi_2(\xi) = a_0 (1 - 2\xi^2) \xi e^{-\xi^2/2}$$

Si anèssim fent grau per grau, observariem que, en general, $f_n(\xi)$ serà un polinomi de grau n i, a partir dels factors generals dels termes parells o imparells a_0, a_1 respectivament; obtindrem els anomenats **POLINOMIS D'HERMITE**, $H_n(\xi)$. A la Taula 4.1. tenim les expressions dels primers polinomis d'Hermite.

$H_0 = 1$
$H_1 = 2x$
$H_2 = 4x^2 - 2$
$H_3 = 8x^3 - 12x$
$H_4 = 16x^4 - 48x^2 + 12$
$H_5 = 32x^5 - 160x^3 + 120x$

Taula 4.1: Els primers cinc polinomis d'Hermite

Els polinomis d'Hermite compleixen les propietats o relacions de recurrència següents:

$$\frac{dH_n(\xi)}{d\xi} = 2nH_{n-1}(\xi) \tag{4.61}$$

i

$$H_{n+1}(\xi) = 2\xi H_n(\xi) - 2nH_{n-1}(\xi) \tag{4.62}$$

i la relació d'ortogonalitat

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} H_m(x) H_n(x) dx = \sqrt{\pi} 2^n n! \delta_{mn} \tag{4.63}$$

A més a més per tradició, observem que el factor arbitrari que multiplica s'escull en la potència més alta de ξ com 2^n , com un criteri de normalització. Aleshores, amb aquest conveni i la relació d'ortogonalitat, els estats estacionaris normalit-

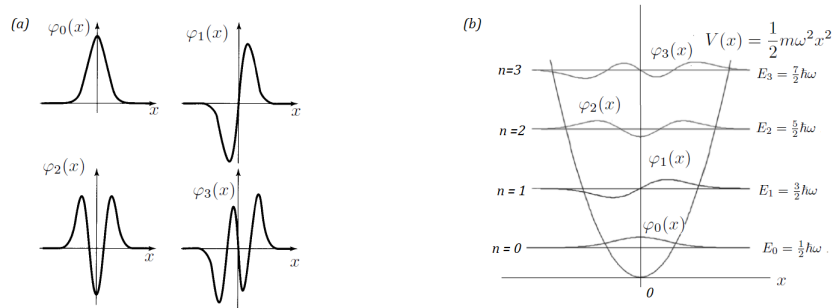


Figura 4.11: (a) Representació de les quatre primeres funcions d'ona d'un oscil·lador harmònic. (b) Nivells energètics d'un oscil·lador harmònic unidimensional

zats de l'oscil·lador harmònic venen descrits per²⁸

$$\varphi_n(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} H_n\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x\right) e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2} \quad (4.64)$$

Aleshores, aquests estats estacionaris els podem representar en una gràfica esquemàtica a la Figura 4.11. juntament amb la paràbola que s'espera clàssicament²⁹.

A continuació avaluarem els valors esperats i la variància de la posició, el moment i el hamiltonia per als estats estacionaris d'un oscil·lador harmònic:

Per la posició:

$$\langle x \rangle_n = \int dx |\varphi_n(x)|^2 x = 0$$

$$(\Delta x)_n = \frac{\hbar}{m\omega} \left(n + \frac{1}{2}\right)$$

Pel moment lineal

$$\langle p \rangle_n = 0$$

$$(\Delta p)_n = m\hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right)$$

²⁸On utilitzem que $\xi^2 = \frac{m\omega}{\hbar}x^2$

²⁹Tot i que necessitem molts nivells energètics per a que la superposició de diferents estats ens presentin aquesta distribució clàssica.

Si ara avaluem la indeterminació de Heisenberg:

$$(\Delta x \Delta p)_n = \hbar \left(n + \frac{1}{2} \right) \geq \frac{\hbar}{2}$$

i per acabar, l'energia serà

$$\langle H \rangle_n = E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega$$

$$(\Delta H)_n = 0; \text{ Doncs } \varphi_n(x) \text{ és propi de } H$$

Aquests estats estacionaris presenten una base ortonormal estacionària, doncs $\int dx \varphi_n(x) \varphi_m(x) = \delta_{nm}$, tal i com havíem vist amb els polinomis d'Hermite.

Ara avaluarem l'evolució en el temps d'aquests estats, doncs fàcilment és té

$$\varphi_n(x, t) = e^{-i(n+1/2)\omega t} \varphi_n(x) \quad (4.65)$$

Un altre tipus d'estat que podem tenir són els estats senzills en evolució o bé: **ESTATS «DESDIBUIXATS»**. Aquests estats estan formats per la superposició d'estats estacionaris, de manera que si per exemple superposem l'estat fonamental i el primer estat excitat, obtenim

$$\psi(x, 0) \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_0(x) + \varphi_1(x)) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} + \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \right) e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2}$$

i la seva evolució en el temps vindrà descrita per

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(e^{-i\frac{\omega}{2}t} \varphi_0(x) + e^{-i\frac{3\omega}{2}t} \varphi_1(x) \right) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_0(x) + e^{-i\omega t} \varphi_1(x))$$

Si ara avaluem els valors esperats:

Per la posició:

$$\begin{aligned} \langle x \rangle_{\psi(t)} &= x_0 \cos(\omega t) \\ \text{on} & \\ x_0 &= \left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right)^{1/2} \sim (\Delta x)_{\psi(t)} \end{aligned}$$

Pel moment lineal

$$\begin{aligned}\langle p \rangle_{\psi(t)} &= -m\omega x_0 \sin(\omega t) \\ (\Delta p)_{\psi(t)} &\sim \frac{\hbar}{x_0}\end{aligned}$$

Si ara avaluem la indeterminació de Heisenberg:

$$(\Delta x \Delta p)_{\psi(t)} \sim \hbar \geq \frac{\hbar}{2}$$

i per acabar, l'energia serà, en el cas dels dos primers estats que hem superposat:

$$\begin{aligned}\langle H \rangle_{\psi(t)} &= \frac{E_0 + E_1}{2} = \hbar\omega \\ (\Delta H)_{\psi(t)} &= \frac{\hbar}{2}\end{aligned}$$

Per acabar amb l'oscil·lador harmònic, presentarem els estats quasiclàssics, també anomenats: **ESTATS COHERENTS**³⁰. tA «grosso modo» aquests estats ens presenten un desplaçament en la posició (x'), de manera que els estats coherents de l'oscil·lador harmònic ens vindran descrits per

$$\psi_c(x, 0) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}(x-x')^2} = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \varphi_n(x)$$

i la seva evolució en el temps vindrà descrita per

$$|\psi_c(x, t)|^2 = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/2} e^{-\frac{m\omega}{\hbar}(x-x'\cos(\omega t))^2}$$

Si ara avaluem els valors esperats:

Per la posició:

$$\begin{aligned}\langle x \rangle_c &= x' \cos(\omega t) \\ &\text{on} \\ (\Delta x)_c &= \left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{1/2} \ll x'\end{aligned}$$

³⁰Aquests estats els veurem amb més detall a la següent part de les notes, corresponent a la Mecànica de Heisenberg o matricial

Pel moment lineal

$$\langle p \rangle_c = -m\omega x' \sin(\omega t)$$

$$(\Delta p)_c = \left(\frac{1}{2} m\omega\hbar \right)^{1/2} \ll m\omega x'$$

Si ara avaluem la indeterminació de Heisenberg observem que saturem:

$$(\Delta x \Delta p)_c = \frac{\hbar}{2}$$

i per l'energia, en aproximació:

$$\langle H \rangle_c \simeq \frac{1}{2} m\omega^2 x'^2$$

$$(\Delta H)_c \ll \frac{1}{2} m\omega^2 x'^2$$

Amb això acabem l'oscil·lador harmònic unidimensional en Mecànica de Schrödinger o Mecànica Ondulatòria. A continuació estudiarem aquests casos particulars però ara des d'un punt de vista tridimensional amb la Mecànica Ondulatòria tridimensional.

Capítol 5

Mecànica Ondulatòria

Tridimensional

En aquest capítol treballarem amb la Mecànica ondulatòria en tres dimensions, doncs al cap i a la fi és en les dimensions en les que nosaltres estem habituats a percebre les coses i les accions que realitzem al llarg de la nostra vida, habitualment. Ara, tot el que hem vist en el capítol anterior se'ns modificarà, passant als càlculs d'una a varies variables. El primer que treballarem, serà els observables i els operadors, en què els observables del moment lineal i la posició només cal generalitzar per simple repetició el que hem anat fent fins ara des d'una dimensió x al cas de tres x, y, z . La novetat en el cas de les tres dimensions són les components del moment angular orbital L_x, L_y, L_z , doncs en una dimensió és absurd parlar de moment angular. Un cop definits els observables i els operadors, treballarem per determinar els valors propis i les funcions pròpies d'aquests i a partir d'aquí, treballarem amb els casos de la partícula lliure, la partícula en una caixa, el pou infinit esfèric i definirem el concepte de potencials centrals, juntament amb dos dels grans exemples de la Mecànica Quàntica: L'oscil·lador harmònic i l'àtom d'hidrogen.

5.1 Càlcul en varies variables

En aquesta primera secció, realitzarem un breu recordatori¹ del càlcul en varies variables, doncs l'anirem fent servir contínuament en aquest capítol. El primer que recordarem són les coordenades esfèriques, doncs la majoria de vegades ens

¹Una introducció al càlcul de varies variables la varem veure al primer capítol de les notes d'Electromagnetisme i de Mecànica Clàssica.

serà més còmode treballar amb aquestes que no pas amb les cartesianes. Per definir les coordenades esfèriques (o cilíndriques, en què en conjunt s'anomenen polars) ens fixarem en la Figura 5.1.

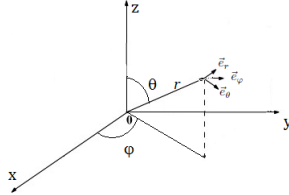


Figura 5.1: Esquema d'eixos de coordenades per a coordenades esfèriques.

Aleshores, aquest vector \vec{r} ens vindrà definit per

$$\vec{r} = \begin{pmatrix} r_x \\ r_y \\ r_z \end{pmatrix} = r_x \vec{e}_x + r_y \vec{e}_y + r_z \vec{e}_z \quad (5.1)$$

tenint,

$$\begin{aligned} x &= r \sin(\theta) \cos(\varphi) \\ y &= r \sin(\theta) \sin(\varphi) \\ z &= r \cos(\theta) \end{aligned}$$

i

$$\begin{aligned} \vec{e}_r &= \frac{\frac{d\vec{r}}{dr}}{\left\| \frac{d\vec{r}}{dr} \right\|} = \begin{pmatrix} \sin(\theta) \cos(\varphi) \\ \sin(\theta) \sin(\varphi) \\ \cos(\theta) \end{pmatrix} \\ \vec{e}_\theta &= \frac{\frac{d\vec{r}}{d\theta}}{\left\| \frac{d\vec{r}}{d\theta} \right\|} = \begin{pmatrix} \cos(\theta) \cos(\varphi) \\ \cos(\theta) \sin(\varphi) \\ -\sin(\theta) \end{pmatrix} \\ \vec{e}_\varphi &= \frac{\frac{d\vec{r}}{d\varphi}}{\left\| \frac{d\vec{r}}{d\varphi} \right\|} = \begin{pmatrix} -\sin(\theta) \sin(\varphi) \\ \sin(\theta) \cos(\varphi) \\ 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

en que

$$d\vec{r} = dr \vec{e}_r + r d\theta \vec{e}_\theta + r \sin(\theta) d\varphi \vec{e}_\varphi$$

Ara presentem l'expressió del gradient ∇ :

$$df = \nabla f d\vec{r}$$

tal que el gradient en coordenades esfèriques ve definit per

$$\nabla \equiv \vec{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \vec{e}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \vec{e}_\varphi \frac{1}{r \sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (5.2)$$

Un altre operador important és el Laplacià ∇^2 . Aquest operador en coordenades cartesianes ens ve definit per

$$\nabla^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

Aleshores, amb coordenades esfèriques el Laplacià pren la forma de

$$\nabla^2 \equiv \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2(\theta)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \quad (5.3)$$

on en aquest cas, ja hem desfet la definició dels nostres vectors unitaris.

Per acabar, presentem la divergència en coordenades esfèriques:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{f} = \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial}{\partial r} (r^2 f_r) \right) + \frac{1}{r \sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin(\theta) f_\theta) + \frac{1}{r \sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \varphi} (f_\varphi) \quad (5.4)$$

i el rotacional:

$$\vec{\nabla} \times \vec{f} = \frac{1}{r^2 \sin(\theta)} \begin{vmatrix} \vec{e}_r & r\vec{e}_\theta & r \sin(\theta)\vec{e}_\varphi \\ \partial/\partial r & \partial/\partial \theta & \partial/\partial \varphi \\ f_r & r f_\theta & r \sin(\theta) f_\varphi \end{vmatrix} \quad (5.5)$$

Altres operacions que necessitem, les anirem presentant a mesura que convinguin.

5.2 Operadors i observables

A continuació presentarem els operadors i observables de les bases que necessitem i que ja hem vist, doncs per determinar on es troba quelcom, necessitem els observables de la posició, per determinar l'energia, el moment lineal i també presentarem el moment angular orbital.

5.2.1 Operadors de posició

Per definir l'operador de posició, necessitem definir un operador per a cada eix de coordenades, \hat{x} , \hat{y} , \hat{z} , tal que actuen multiplicativament i entre elles commuten

$$[\hat{x}, \hat{y}] = [\hat{y}, \hat{z}] = [\hat{z}, \hat{x}] = 0 \quad (5.6)$$

per tant existeix una base en comú. Hem de recordar que multiplicar per una de les variables x , y , z , commuta amb multiplicar per ella mateixa o per qualsevol de les altres. També recordar que els claudàtors de Poisson entre dues coordenades són sempre nuls:

$$\begin{aligned} \hat{x} |x, y, z\rangle &= x |x, y, z\rangle \\ \hat{y} |x, y, z\rangle &= y |x, y, z\rangle \\ \hat{z} |x, y, z\rangle &= z |x, y, z\rangle \end{aligned}$$

Així doncs, l'operador que ens defineix la posició on es troba el sistema que avaluem, ens vindrà determinat per

$$\hat{r} = \begin{pmatrix} \hat{x} \\ \hat{y} \\ \hat{z} \end{pmatrix} \quad (5.7)$$

de manera que ho podem expressar de forma més general com:

$$[\hat{r}_i, \hat{r}_j] = 0 \quad (5.8)$$

i introduïnt r^2 :

$$[\hat{r}_i, r^2] = 0 \quad (5.9)$$

5.2.2 Moment lineal

Les tres components del moment lineal \hat{p}_x , \hat{p}_y , \hat{p}_z que actuen multiplicativament i, entre elles, commuten:

$$[\hat{p}_x, \hat{p}_y] = [\hat{p}_y, \hat{p}_z] = [\hat{p}_z, \hat{p}_x] = 0 \quad (5.10)$$

on hem realitzat permutacions cícliques. Les derivades parcials commutaran les unes amb les altres i els claudàtors de Poisson entre dues d'elles són sempre nuls.

Si volem expressar la forma general de descriure l'operador moment lineal en

tres dimensions, tenim

$$\hat{\vec{p}} = \begin{pmatrix} \hat{p}_x \\ \hat{p}_y \\ \hat{p}_z \end{pmatrix} \quad (5.11)$$

i, per tant tenim

$$[\hat{p}_i, \hat{p}_j] = 0 \quad (5.12)$$

$$[\hat{p}_i, p^2] = 0 \quad (5.13)$$

Una de les coses important a avaluar, és adonar-se'n que les coordenades de la posició i les del moment no commuten, coordenada a coordenada:

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = [\hat{y}, \hat{p}_y] = [\hat{z}, \hat{p}_z] = i\hbar \quad (5.14)$$

i d'aquesta manera, ampliem el que valia per a la dimensió x . No obstant això, per commutacions entre diferents coordenades², doncs ho podem entendre a partir dels claudàtors de Poisson o del fet que la derivada parcial respecte d'una coordenada, tracta els factors de l'altra coordenada implicada com a constants (commuta).

Recordant la representació de coordenades, el moment lineal en tres dimensions, el podem expressar com

$$\vec{p} = -i\hbar \begin{pmatrix} \partial/\partial x \\ \partial/\partial y \\ \partial/\partial z \end{pmatrix} = -i\hbar \vec{\nabla}$$

i, aleshores:

$$[\hat{r}_i, \hat{p}_j] = -i\hbar [r_i, \nabla_j] = i\hbar \delta_{i,j} \quad (5.15)$$

però hem d'anar en compte, doncs això només és cert en coordenades cartesianes³.

5.2.3 Moment angular orbital

El moment angular ens ve definit clàssicament com $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$, o de la mateixa manera

$$L_x = yp_z - zp_y, \quad L_y = zp_x - xp_z, \quad L_z = xp_y - yp_x \quad (5.16)$$

² $[\hat{i}, \hat{p}_j] = 0$; amb $i, j \in \{x, y, z\}$; $i \neq j$

³ $\vec{r} = (r_1, r_2, r_3) = (x, y, z)$

Aleshores, quànticament ens vindrà definit de la mateia manera tal que

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = \begin{pmatrix} \hat{L}_x \\ \hat{L}_y \\ \hat{L}_z \end{pmatrix} \quad (5.17)$$

amb unitats de \hbar . Cadascuna de les components del moment angular orbital correspon a un observable i, per tant, ens ve descrita per un operador hermític. Si ara ens fixem en l'expressió (5.16), podem expressar les components en representació de coordenades:

$$\begin{aligned} L_x &= -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ L_y &= -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ L_z &= -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \end{aligned}$$

Un altre observable destacat és el moment angular orbital al quadrat, $\hat{L}^2 \equiv \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$, doncs ens dóna la magnitud del moment angular.

Si ara ens fixem en les relacions de commutació, no són tan trivials, ja que les components no commuten, tenint

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z \quad (5.18)$$

tenint permutacions cícliques tal que, en general:

$$[\hat{L}_i, \hat{L}_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} \hat{L}_k \quad (5.19)$$

i si relacionem una de les components amb el moment angular al quadrat, aquesta si que commuta i per aquest motiu ens serà d'utilitat:

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_x] = [\hat{L}^2, \hat{L}_y] = [\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0$$

o be, més elegant

$$[\hat{L}^2, \vec{L}] = 0 \quad (5.20)$$

Ara presentarem les components del moment angular orbital en representació de coordenades⁴, però aquestes en coordenades esfèriques:

$$L_x = \vec{e}_x \cdot \vec{L} = i\hbar \left(\sin(\varphi) \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot(\theta) \cos(\varphi) \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (5.21)$$

$$L_y = \vec{e}_y \cdot \vec{L} = i\hbar \left(-\cos(\varphi) \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot(\theta) \sin(\varphi) \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (5.22)$$

$$L_z = \vec{e}_z \cdot \vec{L} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (5.23)$$

$$L^2 = \vec{L} \cdot \vec{L} = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2(\theta)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \quad (5.24)$$

Així doncs, si per exemple anomenem $|\zeta\rangle$ al resultat d'aplicar \hat{L}_z sobre un estat $|\psi\rangle$, $|\zeta\rangle = \hat{L}_z |\psi\rangle$, aleshores la seva representació en coordenades serà $\zeta(\vec{r}) = \zeta(r, \theta, \varphi) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \psi(r, \theta, \varphi)$.

Ara podem presentar les relacions de commutació amb els altres operadors (posició e_i i moment lineal p_i):

$$[\hat{L}_j, e_k] = i\hbar \epsilon_{jkl} e_l \quad (5.25)$$

$$[\hat{L}_j, p_k] = i\hbar \epsilon_{jkl} p_l \quad (5.26)$$

Per finalitzar, de moment, amb el moment angular orbital i abans de presentar el hamiltonià, presentarem els operadors escala.

5.2.4 Operadors d'escala (*Ladder operators*)

Aquests operadors venen definits per a qualsevol operador en el què tingui sentit aplicar-lo. Ara els veurem pel moment angular orbital, però en la següent part per exemple, els veurem definits pel moment angular total.

Així doncs, aquests operadors d'escala ens venen definits com

$$L_{\pm} = L_x \pm iL_y \quad (5.27)$$

⁴Aquestes es poden obtenir a partir de l'expressió (5.17), doncs

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = r\vec{e}_r \times (-i\hbar \vec{\nabla}) = -i\hbar \left[\vec{e}_\varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \vec{e}_\theta \frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right]$$

i pel què fa al moment angular orbital al quadrat, només hem de recordar que $\vec{e}_r(\theta, \varphi)$, $\vec{e}_\theta(\theta, \varphi)$, $\vec{e}_\varphi(\theta, \varphi)$ i, per tant $\frac{\partial}{\partial \theta} \vec{e}_\varphi(\theta, \varphi)$

i segueixen les regles de commutació següents:

$$[L_z, L_{\pm}] = \pm \hbar L_{\pm} \quad (5.28)$$

i, evidentment

$$[L^2, L_{\pm}] = 0 \quad (5.29)$$

A més a més, aquests operadors comparteixen valors i vectors propis amb l'operador \hat{L}_z i al tenir el mateix valor propi, el seu significat (a *grosso modo*) és augmentar o disminuir el moment angular en aquesta direcció, és a dir, pujar o baixar un autovalor del moment angular orbital.

Una relació important, trivial de demostrar, és la següent:

$$L^2 = L_{\pm}L_{\mp} + L_z^2 \mp \hbar L_z \quad (5.30)$$

5.2.5 Hamiltonià

L'operador hamiltonià és l'extrapolació en tres dimensions del què hem vist en una. Sempre té un terme cinètic relacionat amb el moment lineal i un terme potencial relacionat amb la posició i que és específic en cada cas. Aleshores el que tenim és

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r}) \quad (5.31)$$

i s'ha de tenir en compte que tots els observables que commuten amb el hamiltonià, són **constants del moviment**.

5.3 Valors propis i funcions pròpies

A continuació avaluarem els valors propis i les funcions pròpies dels operadors de posició, moment lineal, moment angular orbital i del hamiltonià.

5.3.1 Operadors de posició

Com les tres components del vector posició commuten, podem escollir una base $|\vec{r}\rangle = |x, y, z\rangle$ tal i com ja havíem presentat

$$\begin{aligned} \hat{x}|\vec{r}\rangle &= x|x, y, z\rangle \\ \hat{y}|\vec{r}\rangle &= y|x, y, z\rangle \\ \hat{z}|\vec{r}\rangle &= z|x, y, z\rangle \end{aligned}$$

o amb un cert abús de llenguatge: $\hat{r}|\vec{r}\rangle = \vec{r}|\vec{r}\rangle$.

En representació de posicions o de coordenades, aquests estats propis de cadascuna de les coordenades, són:

$$\langle \vec{r} | \vec{r}_0 \rangle = \langle x, y, z | x_0, y_0, z_0 \rangle \delta(\vec{r} - \vec{r}_0) = \delta(x - x_0) \delta(y - y_0) \delta(z - z_0)$$

Per tant, són estats impropis, no normalitzables ni físics. L'espai no pertany a \mathcal{L}^2 i la funció d'ona $\delta(\vec{r} - \vec{r}_0)$ representa una partícula situada exactament al punt $\vec{r}_0 = (x_0, y_0, z_0)$. Recordem que la delta de Dirac és una distribució que compleix

$$\int \delta(\vec{r} - \vec{r}_0) f(\vec{r}) d^3r = f(\vec{r}_0)$$

La base $|\vec{r}\rangle$ és la que defineix la representació de coordenades o posicions:

$$|\psi\rangle = \int d^3r \psi(\vec{r}) |\vec{r}\rangle$$

on la funció d'ona ve descrita per $\psi(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \psi \rangle$ i on $\langle \psi | \psi \rangle = \int d^3r |\psi(\vec{r})|^2 = 1$. Podem notar que ara la integral sobre tots els elements de la base involucra un element de volum, que en coordenades cartesianes i esfèriques pren el valor de $dV = dx dy dz = d^3r = r^2 dr \sin(\theta) d\theta d\varphi$. La probabilitat $\rho(\vec{r})$ de trobar la partícula en una regió de l'espai, l'obtidrem integrant $|\psi(\vec{r})|^2 dV$ sobre l'interval de paràmetres que delimitin la regió, amb

$$\rho(\vec{r}) = |\langle \vec{r} | \psi \rangle|^2 dV \tag{5.32}$$

i per a determinar la distribució en una coordenada, utilitzarem els marginals; és a dir, per exemple en el cas de la coordenada x :

$$Pr(x)dx = \int dz \int dy \rho(x, y, z) dx$$

Si ho volem avaluar en coordenades esfèriques tindrem

$$\rho(\vec{r}) dV = \rho(r, \theta, \varphi) dV = |\psi(r, \theta, \varphi)|^2 d^3r = |\psi(r, \theta, \varphi)|^2 r^2 dr \sin(\theta) d\theta d\varphi \tag{5.33}$$

i si volem determinar la distribució per un angle, per exemple per a θ :

$$\rho(\theta) d\theta = \int_0^\infty \int_0^{2\pi} |\psi(r, \theta, \varphi)|^2 r^2 dr \sin(\theta) d\theta d\varphi$$

5.3.2 Moment lineal

Les tres components del moment lineal commuten i, per tant, podem definir la base $|\vec{p}\rangle = |p_x, p_y, p_z\rangle$. En representació de coordenades, les funcions d'ona corresponents, són ones planes de quadrat no sumable i, en aquest cas tampoc pertany a \mathcal{L}^2 i ens defineixen una base impròpia fora de l'espai. Si recordem en la secció anterior $\hat{p}_x |p_x, p_y, p_z\rangle = p_x |p_x, p_y, p_z\rangle$, aleshores:

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \varphi_{\vec{p}}(x, y, z) = p_x \varphi_{\vec{p}}(x, y, z)$$

per tant, en tres dimensions

$$\varphi_{\vec{p}}(x, y, z) = \prod_{j=\{x,y,z\}} \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \right)^3 e^{i \frac{p_j j}{\hbar}} \Rightarrow \varphi_{\vec{p}}(\vec{r}) = \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \right)^3 e^{i \frac{\vec{p} \cdot \vec{r}}{\hbar}} \quad (5.34)$$

Tenint en compte que $\vec{p} = \hbar \vec{k}$, podem reescriure la funció de valors i vectors propis com

$$v_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}}$$

amb valors propis del moment lineal $\vec{p} = \hbar(k_x, k_y, k_z)$ reals.

El factor de normalització s'escull per a què $\langle \vec{p} | \vec{p}_0 \rangle = \delta(\vec{p} - \vec{p}_0)$. Aquestes són ones planes que ocupen tot l'espai i, per tant, tenim mínima indeterminació en el moment lineal i màxima dispersió en la posició.

Per altra banda, sovint $Ae^{i \vec{k} \cdot \vec{r}}$ s'utilitza per caracteritzar un flux de partícules en el cas d'una ona plana amb densitat de corrent

$$\vec{j} = |A|^2 \hbar \frac{\vec{k}}{m}$$

i en el cas general

$$\vec{j} = \frac{\hbar}{m} \text{Im} [\psi^*(\vec{r}) \nabla \psi(\vec{r})]$$

Finalment, l'equació de continuïtat en tres dimensions ens vindrà determinada per

$$\dot{\rho} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j} \quad (5.35)$$

amb $\rho = |\psi(\vec{r})|^2$.

5.3.3 Moment angular orbital: Els harmònics esfèrics

Les funcions pròpies del moment angular orbital són els harmònics esfèrics i només són pròpies de la component z i del mòdul al quadrat. Les altres components no tenen com a funcions pròpies els harmònics esfèrics, doncs les diferents

components no commuten. Ara bé, com definim els harmònics esfèrics? Per fer-ho, hem de treballar la matemàtica del problema, adaptant les coordenades esfèriques i realitzant el mètode de separació de variables a partir de l'equació de Schrödinger independent del temps.

Per començar, si ens fixem amb l'equació del Laplacà (5.3), l'equació de Schrödinger per la funció d'ona $\psi(r, \theta, \varphi)$ ens ve descrita per

$$-\frac{\hbar}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2(\theta)} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} \right] + V\psi = E\psi \quad (5.36)$$

aleshores, hem d'intentar trobar solucions en què les variables quedin separades en un producte de l'estil

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y(\theta, \varphi) \quad (5.37)$$

és a dir, una part radial i una altra angular. Si introduïm (5.37) a (5.36) tenim

$$-\frac{\hbar}{2m} \left[\frac{Y}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{R}{r^2 \sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{R}{r^2 \sin^2(\theta)} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} \right] + VRY = ERY$$

Si ara dividim per YR i multipliquem arreu per $-\frac{2mr^2}{\hbar^2}$, obtenim

$$\left[\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{2mr^2}{\hbar^2} (V(r) - E) \right] + \frac{1}{Y} \left[\frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2(\theta)} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} \right] = 0$$

on ja hem realitzat la separació de variables amb la part radial i la part angular.

Si ara considerem una constant de separació com $l(l+1)$, tenim que

$$\left[\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{2mr^2}{\hbar^2} (V(r) - E) \right] = l(l+1) \quad (5.38)$$

$$\frac{1}{Y} \left[\frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2(\theta)} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} \right] = -l(l+1) \quad (5.39)$$

5.3.3.1 L'equació angular

L'equació (5.39) és la que ens determina la dependència de la nostra funció d'ona amb les coordenades angulars. Si a aquesta la multipliquem per $Y \sin^2(\theta)$, es presenta com

$$\sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} = -l(l+1) Y \sin^2(\theta) \quad (5.40)$$

Aleshores el que podem fer ara és separar les variables angulars de manera que:

$$Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta) \Phi(\varphi) \quad (5.41)$$

i si ho introduïm i dividim per $\Theta\Phi$:

$$\left(\frac{1}{\Theta} \left[\sin(\theta) \frac{d}{d\theta} \left(\sin(\theta) \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + l(l+1) \sin^2(\theta) \right] \right) + \frac{1}{\Phi} + \frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = 0$$

de la mateixa manera que hem fet abans, presentem la constant de separació m^2 :

$$\frac{1}{\Theta} \left[\sin(\theta) \frac{d}{d\theta} \left(\sin(\theta) \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + l(l+1) \sin^2(\theta) \right] = m^2 \quad (5.42)$$

$$\frac{1}{\Phi} + \frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = -m^2 \quad (5.43)$$

L'equació (5.43) és molt fàcil de resoldre, doncs tenim⁵:

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = -m^2\Phi \Rightarrow \Phi(\varphi) = e^{im\varphi} \quad (5.44)$$

Ens podem fixar que quan l'argument avança 2π , tornem al mateix punt de l'espai ($\Phi(\varphi + 2\pi) = \Phi(\varphi)$), és a dir

$$\exp[im(\varphi + 2\pi)] = \exp[im\varphi] \Rightarrow \exp[2\pi im] = 1$$

Aleshores, m pot prendre els valors

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (5.45)$$

Tractem ara l'expressió (5.42), que serà més complicada. Primer de tot la

⁵Tenim solució negativa també, però la cobrirem.

$P_1^1 = \sin(\theta)$	$P_3^3 = 15 \sin(\theta) (1 - \cos^2(\theta))$
$P_1^0 = \cos(\theta)$	$P_3^2 = 15 \sin^2(\theta) \cos(\theta)$
$P_2^2 = 3 \sin^2(\theta)$	$P_3^1 = \frac{3}{2} \sin(\theta) (5 \cos^2(\theta) - 1)$
$P_2^1 = 3 \sin(\theta) \cos(\theta)$	$P_3^0 = \frac{1}{2} (5 \cos^3(\theta) - 3 \cos(\theta))$
$P_2^0 = \frac{1}{2} (3 \cos^2(\theta) - 1)$	

 Taula 5.1: Alguns polinomis de Legendre associats, $P_l^m(\cos(\theta))$

reexpressem

$$\left[\sin(\theta) \frac{d}{d\theta} \left(\sin(\theta) \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + (l(l+1) \sin^2(\theta) - m^2) \Theta \right] = 0$$

aleshores, això no ens és gens familiar. Si presentem la solució directament, tenim

$$\Theta(\theta) = AP_l^m(\cos(\theta)) \quad (5.46)$$

tal que P_l^m són les **FUNCIONS O POLINOMIS DE LEGENDRE ASSOCIATS** que ens venen definits per

$$P_l^m(x) = (1-x^2)^{\frac{|m|}{2}} \left(\frac{d}{dx} \right)^{|m|} P_l(x) \quad (5.47)$$

o també

$$P_l^m(x) = \frac{(1-x^2)^{\frac{|m|}{2}}}{(2^l l!)} \left(\frac{d}{dx} \right)^{l+m} (x^2-1)^l \quad (5.48)$$

on hem presentat que el polinomi de Legendre d'ordre l ens ve definit per la **Fórmula de Rodrigues**:

$$P_l(x) \equiv \frac{1}{2^l l!} \left(\frac{d}{dx} \right)^l (x^2-1)^l \quad (5.49)$$

A la Taula 5.1. presentem alguns dels polinomis de Legendre associats.

Si ara ens fixem amb la fórmula de Rodrigues, la relació que tenim amb l i m , és que el valor de l ens determina $2l+1$ possibles valors de m . Per tant:

$$\boxed{l = 0, 1, 2, 3, \dots} \quad (5.50)$$

$$\boxed{m = -l, -l+1, \dots, -1, 0, +1, \dots, l-1, l}$$

Tenim altres solucions per (4.42), però no són físiques al tenir funcions d'ona no normalitzables.

$Y_0^0 = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$	$Y_1^{\pm 2} = \left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2(\theta) e^{\pm 2i\varphi}$
$Y_1^0 = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos(\theta)$	$Y_3^0 = \left(\frac{7}{16\pi}\right)^{1/2} (5 \cos^3(\theta) - 3 \cos(\theta))$
$Y_1^{\pm 1} = \mp \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin(\theta) e^{\pm i\varphi}$	$Y_3^{\pm 1} = \mp \left(\frac{21}{64\pi}\right)^{1/2} \sin(\theta) (5 \cos^2(\theta) - 1) e^{\pm i\varphi}$
$Y_2^0 = \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3 \cos^2(\theta) - 1)$	$Y_3^{\pm 2} = \left(\frac{105}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2(\theta) \cos(\theta) e^{\pm 2i\varphi}$
$Y_2^{\pm 1} = \mp \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \sin(\theta) \cos(\theta) e^{\pm i\varphi}$	$Y_3^{\pm 3} = \mp \left(\frac{35}{64\pi}\right)^{1/2} \sin^3(\theta) e^{\pm 3i\varphi}$

 Taula 5.2: Alguns dels primers harmònics esfèrics, $Y_l^m(\theta, \varphi)$

Si ara agafem l'expressió (5.33) i li realitzem la separació de variables, tenim:

$$\int |\psi(r, \theta, \varphi)|^2 r^2 dr \sin(\theta) d\theta d\varphi = \int |R(r)|^2 r^2 dr \int |Y(\theta, \varphi)|^2 \sin(\theta) d\theta d\varphi = 1$$

i si les normalitzem una a una

$$\int_0^\infty |R(r)|^2 r^2 dr = 1; \quad \int_0^{2\pi} \int_0^\pi |Y(\theta, \varphi)|^2 \sin(\theta) d\theta d\varphi = 1$$

Finalment, si normalitzem les funcions d'ona angulars, aquesta normalització s'anomenen els **HARMÒNICS ESFÈRICS**:

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \left[\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!} \right]^{\frac{1}{2}} e^{im\varphi} P_l^{|m|}(\cos(\theta)) \quad (5.51)$$

i a la Taula 5.2. es poden observar alguns dels primers harmònics esfèrics.

Aquests harmònics esfèrics són les funcions pròpies de L_z i L^2 , amb valors propis $m\hbar$ i $l(l+1)\hbar^2$, respectivament; tal que

$$L_z Y_l^m(\theta, \varphi) = m\hbar Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (5.52)$$

$$L^2 Y_l^m(\theta, \varphi) = l(l+1)\hbar^2 Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (5.53)$$

A més a més cal dir que, com a bons estats propis de L_z i L^2 , formen una base completa i estan normalitzats segons

$$\int d\Omega Y_l^m(\theta, \varphi)^* Y_{l'}^{m'}(\theta, \varphi) = \delta_{l,l'} \delta_{m,m'}$$

en que hem utilitzat el diferencial d'angle sòlid $d\Omega = \sin(\theta)d\theta d\varphi$.

La fase arbitrària davant $Y_l^m(\theta, \varphi)$, s'escull per conveni per a que $Y_l^{-m}(\theta, \varphi) = (-1)^m Y_l^m(\theta, \varphi)^*$; que és consistent amb el conveni fixat quan estudiem el mo-

ment angular de forma algebraica més endavant.

Hem comentat la qüestió de completa i, és així perquè qualsevol funció angular

$$\chi(\theta, \varphi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l c_{l,m} Y_l^m(\theta, \varphi)$$

tal que $c_{l,m} = \langle l, m | \chi \rangle = \int d\Omega Y_l^m(\theta, \varphi)^* \chi(\theta, \varphi)$ és l'amplitud de probabilitat de trobar els resultats $\hbar^2 l(l+1)$ i $\hbar m$ en mesurar L^2 i L_z respectivament sobre l'estat $|\chi\rangle$.

Sovint també es poden determinar els coeficients $c_{l,m}$ per inspecció. Per això és útil recordar que a $Y_l^m(\theta, \varphi)$ tota la dependència de l'angle azimutal φ ve en l'exponent de $e^{im\varphi}$ i que la de l'angle polar θ , ens la dona el polinomi de Legendre associat $P_l^m(\cos(\theta))$. D'aquesta manera, els prefactors que acompanyen a φ als exponents (o les funcions trigonomètriques) ens donaran els possibles valors de m ; és a dir, en $\cos(\varphi) = e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}$, només té $m = \pm 1$. Per altra banda, els graus en que apareix $\cos(\theta)$ o $\sin(\theta)$ ens vindrà relacionat amb els possibles valors de l .

Ja en la introducció teòrica vam parlar de nombres quàntics i ara és el moment de tornar-hi. En quàntica, el número m correspon al **NOMBRE QUÀNTIC MAGNÈTIC** i l s'anomena **NOMBRE QUÀNTIC ORBITAL**.

Per acabar, podem representar les coordenades esfèriques a partir dels harmònics esfèrics de la següent manera:

$$\begin{aligned} x &= r \sin(\theta) \cos(\varphi) = r \sqrt{\frac{2\pi}{3}} [-Y_1^1(\theta, \varphi) + Y_1^{-1}(\theta, \varphi)] \\ y &= r \sin(\theta) \sin(\varphi) = r \sqrt{\frac{2\pi}{3}} i [Y_1^1(\theta, \varphi) + Y_1^{-1}(\theta, \varphi)] \\ z &= r \cos(\theta) = r \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_1^0(\theta, \varphi) \end{aligned}$$

5.3.4 Hamiltonià

El hamiltonià presenta una base estacionària i un espectre d'energies específics de cada problema i de l'energia potencial $V(\vec{r})$ que li correspongui. Determinar els valors i vectors propis són el problema clau en cada aplicació, doncs els valors propis ens donen les energies possibles del sistema, com per exemple,

l'espectre que determina les propietats termodinàmiques del sistema i, per altra banda, el hamiltonià és el generador de l'evolució temporal i un cop coneguts els valors de E_n i les funcions pròpies $\phi_n(\vec{r})$, podem determinar l'estat del sistema en qualsevol temps:

$$\psi(\vec{r}, t=0) = \sum_n c_n \phi_n(\vec{r}) \rightarrow \psi(\vec{r}, t) = \sum_n c_n e^{-i \frac{E_n}{\hbar} t} \phi_n(\vec{r})$$

per aquest cas hem considerat l'índex n com a discret, però pot ser continu (el sumatori passa a ser una integral) o una barreja d'ambdues situacions.

Els estats que queden confinats en l'espai, o en altres paraules, els estats lligats, tenen espectre discret, mentre que els lliures o no lligats tenen l'espectre continu.

5.4 Partícula lliure

Tal i com vam veure en el capítol anterior, el hamiltonià només tindrà terme cinètic, és a dir

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$$

i per tant les seves funcions d'ona pròpies han de ser les pròpies del moment lineal:

$$\phi_{\vec{p}}(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i \frac{\vec{p} \cdot \vec{r}}{\hbar}} \quad (5.54)$$

és a dir, les ones planes normalitzades de tal forma que

$$\langle \vec{p} | \vec{p}' \rangle = \int \phi_{\vec{p}'}^*(\vec{r}) \phi_{\vec{p}}(\vec{r}) d^3r = \delta(\vec{p} - \vec{p}')$$

o bé, alternativament podem fer servir

$$v_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}}$$

doncs com hem vist a la secció anterior, són pròpies també del moment lineal i pròpia dels observables p_x , p_y , p_z , amb valors propis $\hbar k_x$, $\hbar k_y$, $\hbar k_z$, respectivament. A més a més, aquestes també estan normalitzades:

$$\int v_{\vec{k}'}^*(\vec{r}) v_{\vec{k}}(\vec{r}) d^3r = \delta(\vec{k} - \vec{k}')$$

Així doncs, els valors propis del hamiltonià són

$$E_{\vec{p}} = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (5.55)$$

amb $p = |\vec{p}|$ i $k = |\vec{k}|$.

Aleshores, disposem de pura energia cinètica no quantificada que pot prendre qualsevol valor real no negatiu.

5.5 Partícula en una caixa («Particle in a box»)

La partícula en una caixa de longitud a és un dels altres exemples per excel·lència de la Física Quàntica. El hamiltonià d'aquest sistema disposa només de terme cinètic, doncs el que tenim és un potencial infinit:

$$V(x, y, z) = \begin{cases} 0 & \text{si } x, y, z \in (0, a) \\ \infty & \text{a la resta} \end{cases}$$

en les parets que el tenim en compte imposant les condicions de contorn. Així doncs, anem a avaluar el problema.

A dins de la caixa, l'equació de Schrödinger ens vindrà determinada per

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) = E\psi \quad (5.56)$$

per tant, observem que el problema és separable:

$$\frac{1}{f(x)} \frac{d^2 f(x)}{dx^2} + \frac{1}{g(y)} \frac{d^2 g(y)}{dy^2} + \frac{1}{h(z)} \frac{d^2 h(z)}{dz^2} = -\frac{2m}{\hbar^2} E$$

on hem presentat unes funcions que depenen únicament de x , y i z , respectivament. D'aquesta manera podem escriure els estats estacionaris com a combinació d'ones planes, doncs si tenim que

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$$

i

$$\frac{d^2 f(x)}{dx^2} = -k_x^2 f(x); \quad \frac{d^2 g(y)}{dy^2} = -k_y^2 g(y); \quad \frac{d^2 h(z)}{dz^2} = -k_z^2 h(z)$$

aleshores la solució de l'equació diferencial ens vindrà determinada per funcions de sinus i cosinus:

$$\begin{aligned} f(x) &= A_x \sin(k_x x) + B_x \cos(k_x x) \\ g(y) &= A_y \sin(k_y y) + B_y \cos(k_y y) \\ h(z) &= A_z \sin(k_z z) + B_z \cos(k_z z) \end{aligned}$$

Si ara apliquem condicions de frontera tenim que $f(0) = g(0) = h(0) = 0$, doncs $B_x = B_y = B_z = 0$ respectivament. Per altra banda, quan $f(x) = 0 \Rightarrow \sin(k_x a) = 0 \Rightarrow k_x = n_x \frac{\pi}{a}$, amb $n_x = 1, 2, 3, \dots$. De la mateixa manera tenim $k_y = n_y \frac{\pi}{a}$ i $k_z = n_z \frac{\pi}{a}$ i per tant, tindrem la funció d'ona

$$\psi(x, y, z) = A_x A_y A_z \sin\left(\frac{n_x \pi}{a} x\right) \sin\left(\frac{n_y \pi}{a} y\right) \sin\left(\frac{n_z \pi}{a} z\right)$$

i una energia de

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m a^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

tal i com vàrem veure en el capítol anterior, pel cas unidimensional la normalització d'una component ens venia determinada per $\sqrt{\frac{2}{a}}$, per tant, si normalitzem les tres funcions $f(x)$, $g(y)$, $h(z)$ tenim que $A_x = A_y = A_z = \sqrt{\frac{2}{a}}$ i per tant, les solucions del sistema són

$$\boxed{\psi(x, y, z) = \left(\frac{2}{a}\right)^{3/2} \sin\left(\frac{n_x \pi}{a} x\right) \sin\left(\frac{n_y \pi}{a} y\right) \sin\left(\frac{n_z \pi}{a} z\right)} \quad (5.57)$$

$$\boxed{E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)} \quad (5.58)$$

amb $n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots$

Aleshores, les condicions de contorn ens restringeix els valors possibles de k en cada component i dóna lloc a la quantificació de l'energia.

5.6 Potencials centrals

A continuació presentarem els potencials centrals. Aquests potencials són aquells que no depenen de les components angulars, és a dir $V(\vec{r}) = V(r) \neq V(r, \theta, \varphi)$ i per tant només afecta a la part radial de la nostra funció d'ona $R(r)$.

5.6.1 L'equació radial

Quan vam estudiar els valors propis i les funcions pròpies de l'operador moment angular, vam estudiar l'equació de Schrödinger independent del temps a partir del mètode de separació de variables. A continuació vam estudiar l'equació angular per avaluar els harmònics esfèrics i vam deixar de banda l'equació radial. Bé, si ara recordem l'expressió (5.38) i la reescrivim tenim

$$\left[\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{2mr^2}{\hbar^2} (V(r) - E) R \right] = l(l+1) R$$

Aleshores, per simplificar la notació, fem el canvi de variables següent⁶:

$$u(r) \equiv rR(r) \quad (5.59)$$

i per tant

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u}{dr^2} + \left[V(r) + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u = Eu} \quad (5.60)$$

la que anomenem **equació radial** i la qual és idèntica a l'equació de Schrödinger en una dimensió exceptuant el terme del potencial efectiu:

$$V_{eff}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} \quad (5.61)$$

on ens apareix la part centrífuga $\frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2}$ semblant al que ens sortia en l'estudi de forces centrals en Mecànica Clàssica⁷.

Amb aquest canvi de variable, la condició de normalització ve descrita per

$$\int_0^\infty |u|^2 dr = 1 \quad (5.62)$$

Si ara tornem a avaluar la funció d'ona, amb la part radial i la part angular; trobem finalment

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R_l(r) Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (5.63)$$

⁶D'aquesta manera tenim:

$$R = \frac{u}{r} \implies \frac{dR}{dr} = \frac{\left[r \left(\frac{du}{dr} \right) - u \right]}{r^2}$$

$$\left(\frac{d}{dr} \right) \left[r^2 \left(\frac{dR}{dr} \right) \right] = r \frac{d^2 u}{dr^2}$$

⁷Vegeu les notes de Mecànica Clàssica.

D'aquesta manera, podem anticipar que la degeneració, com a mínim, vindrà determinada pels valors de m , tots amb la mateixa energia; doncs només la l és pròpia de l'energia i el valor de m no ens afecta en res. Com $m = -l, \dots, l$, el número de degeneració serà $2l + 1$.

5.7 Pou esfèric infinit

El pou esfèric infinit és la generalització del pou finit unidimensional i, com en aquell cas, ens caldrà anul·lar la funció d'ona als extrems del pou.

Podem treballar aquest cas a partir de l'equació radial i serà interessant veure quines són les solucions, doncs les necessitarem per la següent secció.

Si considerem el potencial que ens descriu un pou esfèric infinit:

$$V(r) = \begin{cases} 0 & \text{si } r < a \\ \infty & \text{si } r > a \end{cases} \quad (5.64)$$

fora del pou la funció d'ona serà zero, però dins d'aquest l'equació radial ve descrita per

$$\frac{d^2u}{dr^2} = \left[\frac{l(l+1)}{r^2} - k^2 \right] u \quad (5.65)$$

on $k \equiv \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$. Anem a solucionar aquesta equació utilitzant les condicions de contorn tal que $u(a) = 0$.

Pel cas $l = 0$, és fàcil: $\frac{d^2u}{dr^2} = -k^2u \Rightarrow u(r) = A \sin(kr) + B \cos(kr)$. En aquest cas, podem escollir $B = 0$ i com les condicions de contorn ens requereixen que $\sin(ka) = 0$, tenim que $ka = n\pi$, per $n \in \mathbb{N}$ i les energies permeses ens vindran determinades per

$$E_{n0} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \quad (5.66)$$

Aleshores, les funcions d'ona ens vindran determinades per la part radial (de normalització $A = \sqrt{\frac{2}{a}}$ i per la part angular (que en aquest cas és constant doncs $Y_0^0(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$, pels harmònics esfèrics) de manera que:

$$\psi_{n00} = \frac{1}{\sqrt{2\pi a}} \frac{\sin\left(\frac{n\pi r}{a}\right)}{r} \quad (5.67)$$

per tant, notem que els estats estacionaris $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ ens venen etiquetats per tres **nombres quàntics** n, l, m , on els dos darrers ja els coneixíem i n correspon al **nombre quàntic principal**. Per altra banda, l'energia prescin-

$j_0 = \frac{\sin(x)}{x} = \text{sinc}(x)$	$n_0 = -\frac{\cos(x)}{x}$
$j_1 = \frac{\sin(x)}{x} - \frac{\cos(x)}{x}$	$n_1 = -\frac{\cos(x)}{x} - \frac{\sin(x)}{x}$
$j_2 = \left(\frac{3}{x^3} - \frac{1}{x}\right) \sin(x) - \frac{3}{x^2} \cos(x)$	$n_2 = -\left(\frac{3}{x^3} - \frac{1}{x}\right) \cos(x) - \frac{3}{x^2} \sin(x)$
$j_l \rightarrow \frac{x^l}{(2l+1)!!}; x \ll 1$	$n_l \rightarrow \frac{(2l+1)!!}{x^{l+1}}; x \ll 1$

Taula 5.3: Les tres primeres funcions esfèriques de Bessel i Neumann i la seva forma quan $x \ll 1$.

deix del nombre quàntic magnètic i només ens depèn del principal i l'orbital E_{nl} .

La solució general de l'expressió (5.65) no és trivial, doncs ens ve determinada per

$$u(r) = Arj_l(kr) + Brn_l(kr) \quad (5.68)$$

on $j_l(x)$ correspon a una **funció esfèrica de Bessel** d'ordre l :

$$j_l(x) \equiv (-x)^l \left(\frac{1}{x} \frac{d}{dx}\right)^l \frac{\sin(x)}{x} = (-x)^l \left(\frac{1}{x} \frac{d}{dx}\right)^l \text{sinc}(x)$$

i $n_l(x)$ és una **funció esfèrica de Neumann** d'orde l :

$$n_l(x) \equiv -(-x)^l \left(\frac{1}{x} \frac{d}{dx}\right)^l \frac{\cos(x)}{x}$$

A la Taula 5.3. presentem alguns de les primeres funcions esfèriques de Bessel i Neuman.

Com les funcions de Bessel són finites a l'origen i les de Neumann se'ns disparen, tenim que $B_l = 0$ i per tant

$$R(r) = Aj_l(kr)$$

que recordant les condicions de contorn del problema

$$J_l(ka) = 0$$

No obstant això, les funcions de Bessel són oscil·latòries i tenim un nombre infinit de zeros però afortunadament, no estan localitzats en punts sensibles com n , $n\pi$, ... Així doncs, per a qualsevol radi, les condicions de contorn ens determinen que

$$k = \frac{1}{a} \beta_{nl} \quad (5.69)$$

on β_{nl} és el n -èssim zero de la l -èssima funció esfèrica de Bessel.

Aleshores, les energies permeses venen donades per

$$E_{nl} = \frac{\hbar^2}{2ma^2} \beta_{nl}^2 \quad (5.70)$$

i les funcions d'ona per

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = A_{nl} j_l \left(\frac{\beta_{nl}}{a} r \right) Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (5.71)$$

on A_{nl} és constant i es determina amb la normalització de la funció d'ona.

5.8 L'àtom d'hidrogen

A continuació presentarem la solució definitiva de l'àtom d'hidrogen. A l'inici de les notes, havíem vist que Bohr intentava presentar una explicació coherent del que succeïa, encençant l'espectre energètic, $E_n = -\frac{1}{n^2} R_y$, amb $n = 1, 2, 3, \dots$, però malauradament res més.

Les funcions d'ona que ell presentava eren ben diferents a les funcions d'ona que determinarem i que dependran dels tres nombres quàntics: el principal, l'orbital i el magnètic.

Aleshores si estudiem l'àtom d'hidrogen, tenim un electró sotmès a un potencial de Coulomb, de manera que el potencial del sistema vindrà descrit per

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \quad (5.72)$$

amb e com la càrrega de l'electró.

Observant que l'equació radial (5.60) ens quedarà com

$$-\frac{\hbar}{2m} \frac{d^2 u(r)}{dr^2} + \left[-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u(r) = E u(r) \quad (5.73)$$

observem que el nostre problema és resoldre aquesta equació i determinar les energies E permeses dels electrons. Per solucionar aquesta equació treballarem amb la solució analítica tal i com vam fer amb l'oscil·lador harmònic unidimensional, doncs el potencial de Coulomb admet solucions continues quan ens trobem lluny del nucli ($r \gg 0$) i serà un potencial pla (ones planes), o bé discretes quan $E < 0$ (r petites) l'electró resta confinat en un pou de potencial tenint així estats quantitzats.

Així doncs, anem a considerar els dos termes:

- Per r grans: $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u(r)}{dr^2} = Eu(r)$ i la solució serà de l'estil $u(r) \propto e^{\pm kr}$, on definim

$$k \equiv \sqrt{\frac{-2mE}{\hbar^2}} \quad (5.74)$$

amb $E < 0$.

- Per r petites (i $l \neq 0$): Com l'energia està fixada, la resta de termes es fan grans respecte l'energia. Si ara dividim l'equació (5.73) per l'energia, tenim

$$\frac{1}{k^2} \frac{d^2 u(r)}{dr^2} = \left[1 - \frac{me^2}{2\pi\epsilon_0 \hbar^2 k} \frac{1}{(kr)} + \frac{l(l+1)}{(kr)^2} \right] u(r)$$

si ara fem un canvi de variable tal que

$$\rho \equiv kr; \quad \rho_0 \equiv \frac{me^2}{2\pi\epsilon_0 \hbar^2 k}$$

ens quedarà

$$\frac{d^2 u(\rho)}{d\rho^2} = \left[1 - \frac{\rho_0}{\rho} + \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] u(\rho) \quad (5.75)$$

Aleshores, la solució general tindrà la forma

$$u(\rho) = Ae^{-\rho} + Be^{\rho}$$

però quan $\rho \rightarrow \infty$; e^{ρ} se'ns cancel·larà i per tant $B = 0$ i la solució és

$$u(\rho) \sim Ae^{-\rho} \quad (5.76)$$

Quan la ρ és petita i tendeix a zero, els termes dominants són els centrífugs:

$$\frac{d^2 u(\rho)}{d\rho^2} = \frac{l(l+1)}{\rho^2} u(\rho) \quad (5.77)$$

i per tant, la solució general la podem reexpresar com

$$u(\rho) = C\rho^{l+1} + D\rho^{-l} \quad (5.78)$$

Observant-la, tenim que $D = 0$, doncs sinó divergeix quan $\rho \rightarrow 0$, per tant

$$u(\rho) \sim C\rho^{l+1}$$

Si ara introduïm una funció $v(\rho)$ per eliminar el comportament asimptò-

tic, de manera que

$$u(\rho) = \rho^{l+1} e^{-\rho} v(\rho) \quad (5.79)$$

i en termes d'aquesta nova funció, l'equació (5.75) ens quedarà

$$\rho \frac{d^2 v(\rho)}{d\rho^2} + 2(l+1-\rho) \frac{dv(\rho)}{d\rho} + [\rho_0 - 2(l+1)] v(\rho) = 0 \quad (5.80)$$

que si assumim que $v(\rho)$ pot ser expressada en sèries de potències de ρ , tenim:

$$v(\rho) = \sum_{j=0}^{\infty} a_j \rho^j \quad (5.81)$$

Aleshores, ara el nostre problema es simplifica a determinar els coeficients a_j . Per fer-ho, el mètode que utilitzarem és idèntic al de l'oscil·lador harmònic unidimensional on derivàvem terme a terme i al final trobàvem una fórmula de recurrència que ens determinava els coeficients. Així doncs, presentem directament aquesta fórmula de recurrència:

$$a_{j+1} = \left[\frac{2(j+l+1) - \rho_0}{(j+1)(j+2l+2)} \right] a_j \quad (5.82)$$

Aleshores, el problema d'aquesta sèrie és que hauria d'acabar i per tant considerem un màxim tal que

$$a_{j_{\text{màx}}+1} = 0$$

o be, a partir de la fórmula de recurrència

$$2(j_{\text{màx}} + l + 1) - \rho_0 = 2n - \rho_0 = 0$$

on hem definit el nombre quàntic principal com

$$n \equiv j_{\text{màx}} + l + 1 \quad (5.83)$$

aleshores, és trivial que $\rho_0 = 2n$ i relacionant ρ i ρ_0 amb l'expressió (5.74) podem determinar l'energia

$$E = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = -\frac{me^4}{8\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 \rho_0^2}$$

però les energies permeses vindran determinades per la Fórmula de Bohr

$$E_n = - \left[\frac{m}{2\hbar^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \right] \frac{1}{n^2} = \frac{E_1}{n^2}; \quad n \in \mathbb{N} \quad (5.84)$$

amb $Z = 1$ pel cas de l'hidrogen. L'estat fonamental d'aquest sistema, ens vindrà determinat per $n = 1$, és a dir

$$E_1 = -13.6 \text{ eV} = 1 R_y \quad (5.85)$$

Per altra banda, si relacionem $\rho_0 = 2n$, ρ i ρ_0 tenim que

$$k = \left(\frac{me^2}{4\pi\epsilon_0\hbar^2} \right) \frac{1}{n} = \frac{1}{a_0 n}$$

on definim a_0 com el **RADI DE BOHR**:

$$a_0 \equiv \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} \quad (5.86)$$

Estudiem ara les funcions d'ona de l'àtom d'hidrogen. Aquestes dependran dels tres nombres quàntics, tal què

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (5.87)$$

amb

$$R_{nl}(r) = \frac{1}{r} \rho^{l+1} e^{-\rho} v(\rho) \quad (5.88)$$

en que $v(\rho)$ és un polinomi de grau $j_{\text{màx}} = n - l - 1$ en ρ ; per tant, la fórmula de recurrència vindrà determinada per

$$a_{j+1} = \left[\frac{2(j+l+1-n)}{(j+1)(j+2l+2)} \right] a_j \quad (5.89)$$

Observant la darrera expressió amb $j = 0$, es té que $a_1 = 0$ i $v(\rho) = a$ és constant, per tant:

$$R_{10}(r) = \frac{a}{a_0} e^{-r/a_0} \quad (5.90)$$

que si normalitzem aquesta expressió tindrem

$$\int_0^\infty |R_{10}|^2 r^2 dr = \frac{|a|^2}{a_0^2} \int_0^\infty e^{-2r/a_0} r^2 dr = |a|^2 \frac{a_0}{4} = 1$$

Aleshores

$$a = \frac{2}{\sqrt{a_0}}$$

Per tant, la nostra funció d'ona ens vindrà determinada pel producte de la funció radial i l'angular. Com l'angular correspondrà a l'harmònic esfèric $Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$,

$$\begin{array}{ll}
L_0^0 = 1 & L_0^2 = 2 \\
L_1^0 = -x + 1 & L_1^2 = -6x + 18 \\
L_2^0 = x^2 - 4x + 2 & L_2^2 = 12x^2 - 96x + 144 \\
L_0^1 = 1 & L_0^3 = 6 \\
L_1^1 = -2x + 4 & L_1^3 = -24x + 96 \\
L_2^1 = 3x^2 - 18x + 18 & L_2^3 = 60x^2 - 600x + 1200
\end{array}$$

Taula 5.4: Els primers polinomis de Laguerre associats $L_{q-p}^p(x)$

$$\begin{array}{l}
L_0 = 1 \\
L_1 = -x + 1 \\
L_2 = x^2 - 4x + 2 \\
L_3 = -x^3 + 9x^2 - 18x + 6 \\
L_4 = x^4 - 16x^3 + 72x^2 - 96x + 24 \\
L_5 = -x^5 + 25x^4 - 200x^3 + 600x^2 - 600x + 120 \\
L_6 = x^6 - 36x^5 + 450x^4 - 2400x^3 + 5400x^2 - 4320x + 720
\end{array}$$

Taula 5.5: Els set primers polinomis de Laguerre $L_q(x)$

obtidrem

$$\boxed{\psi_{100}(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-\frac{r}{a_0}}} \quad (5.91)$$

D'aquesta manera, podríem anar determinant totes les funcions d'ona, amb la complexitat que a mesura que augmentem els nombres quàntics ens serà més difícil de determinar i més fàcil d'equivocar-nos en el procés. Per tant, considerem que per un n arbitrari, els possibles valors de l són

$$l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$$

Per altra banda, el polinomi $v(\rho)$, a part d'estar definit per la fórmula de recurrència, també ens pot venir definit per

$$v(\rho) = L_{n-l-1}^{2l+1}(2\rho) \quad (5.92)$$

tal que

$$L_{q-p}^p(x) \equiv (-1)^p \left(\frac{d}{dx}\right)^p L_q(x) \quad (5.93)$$

són els **POLINOMIS DE LAGUERRE ASSOCIATS**, els que presentem a la Taula 5.4 i

$$L_q(x) \equiv e^x \left(\frac{d}{dx}\right)^q (e^{-x} x^q) \quad (5.94)$$

el **POLINOMI DE LAGUERRE DE GRAU q** , que els presentem a la Taula 5.5

Aleshores, utilitzant aquests polinomis associats, podem determinar els valors

$$\begin{aligned}
R_{10} &= 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{Zr}{a_0} \right) \\
R_{20} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{1}{2} \frac{r}{a_0} \right) \exp \left(-\frac{Zr}{2a_0} \right) \\
R_{21} &= \frac{1}{\sqrt{24}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{r}{a_0} \exp \left(-\frac{Zr}{2a_0} \right) \\
R_{30} &= \frac{1}{\sqrt{27}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{2}{3} \frac{r}{a_0} + \frac{2}{27} \left(\frac{r}{a_0} \right)^2 \right) \exp \left(-\frac{Zr}{3a_0} \right) \\
R_{31} &= \frac{8}{27\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{1}{6} \frac{r}{a_0} \right) \left(\frac{r}{a_0} \right) \exp \left(-\frac{Zr}{3a_0} \right) \\
R_{32} &= \frac{4}{81\sqrt{30}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(\frac{r}{a_0} \right)^2 \exp \left(-\frac{Zr}{3a_0} \right) \\
R_{40} &= \frac{1}{4} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{3}{4} \frac{r}{a_0} + \frac{1}{8} \left(\frac{r}{a_0} \right)^2 - \frac{1}{192} \left(\frac{r}{a_0} \right)^3 \right) \exp \left(-\frac{Zr}{4a_0} \right) \\
R_{41} &= \frac{\sqrt{5}}{16\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{1}{4} \frac{r}{a_0} + \frac{1}{80} \left(\frac{r}{a_0} \right)^2 \right) \frac{r}{a_0} \exp \left(-\frac{Zr}{4a_0} \right) \\
R_{42} &= \frac{1}{64\sqrt{5}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{1}{12} \frac{r}{a_0} \right) \left(\frac{r}{a_0} \right)^2 \exp \left(-\frac{Zr}{4a_0} \right) \\
R_{43} &= \frac{1}{768\sqrt{35}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(\frac{r}{a_0} \right)^3 \exp \left(-\frac{Zr}{4a_0} \right)
\end{aligned}$$

Taula 5.6: Primeres funcions d'ona radials $R_{nl}(r)$. En el cas de l'àtom d'hidrogen $Z = 1$

de les funcions radials a partir de

$$R(r) = \mathcal{N} e^{-Z \frac{r}{na_0}} \left(\frac{r}{na_0} \right)^l L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2r}{na_0} \right) \quad (5.95)$$

on \mathcal{N} és la constant de normalització i els diferents valors de les solucions de les funcions radials les presentem a la Taula 5.6. i a la Figura 5.2 venen representades algunes de les primeres funcions d'ona radial de l'àtom d'hidrogen. Finalment, la funció d'ona de l'hidrogen, on presentem ja el terme de normalització de la funció radial, ens vindrà determinada per l'expressió següent:

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = \sqrt{\left(\frac{2}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+1)!]^3}} e^{-r/na_0} \left(\frac{2r}{na_0} \right)^l L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2r}{na_0} \right) Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (5.96)$$

A continuació presentarem algunes expressions per a determinar el valor mig de la component r sigui quina sigui la seva potència, doncs ens seran molt útils per avaluar molts dels problemes.

$$\langle r^k \rangle \equiv \int_0^\infty r^{k+2} [R_{nl}(r)]^2 dr \quad (5.97)$$

$$\langle r \rangle = \frac{a_0}{2} [3n^2 - l(l+1)] \quad (5.98)$$

$$\langle r^2 \rangle = \frac{a_0^2 n^2}{2} [5n^2 + 1 - 3l(l+1)] \quad (5.99)$$

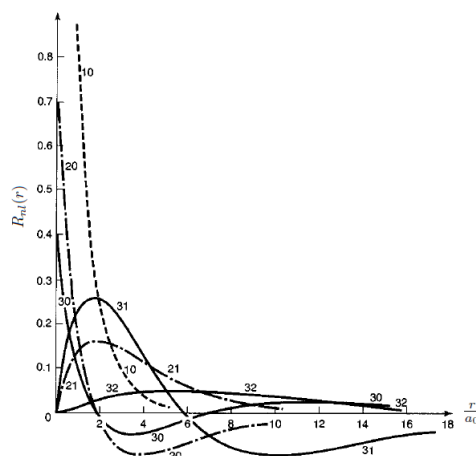


Figura 5.2: Representació gràfica de les primeres funcions d'ona radials de l'àtom d'hidrogen $R_{nl}(r)$

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \frac{1}{a_0 n^2} \quad (5.100)$$

$$\left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle = \frac{1}{a_0^2 n^3 \left(l + \frac{1}{2} \right)} \quad (5.101)$$

Si tornem ara a la funció d'ona, quant més gran sigui n , més ràpid decau. Per n donades poden haver-hi l amb el mateix valor; és a dir, tindrem degeneració. Per a cada l tenim $(2l + 1)$ m 's i per a cada m , $l = 0, \dots, n - 1$. Aleshores, per l'energia la degeneració serà:

$$g = \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = 2 \sum_{l=0}^{n-1} l + n \quad (5.102)$$

que ens augmenta quadràticament.

Si ara realitzem la suma de parelles pel nombre de parelles entre dos: $(n - 1) \frac{n}{2}$, tenim que $\sum_{l=0}^{n-1} l = (n - 1) \frac{n}{2}$, per tant

$$g = 2 \sum_{l=0}^{n-1} (n - 1) \frac{n}{2} + n = n^2$$

que si tenim spin de l'electró, obtenim

$$g = 2n^2$$

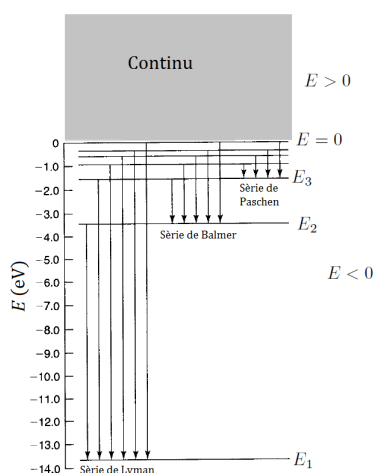


Figura 5.3: Nivells d'energia de l'àtom d'hidrogen. (Molt semblant a la Figura 1.9)

A la Figura 5.3. Presentem els nivells d'energia de l'àtom d'hidrogen⁸, on cada nivell tindrà degeneració i discriminem segons sigui continu o discret.

5.9 Oscil·lador harmònic tridimensional

L'oscil·lador harmònic tridimensional és una extrapolació senzilla de l'oscil·lador harmònic unidimensional. El hamiltonià del sistema ens ve descrit per

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \frac{1}{2}m\omega^2 r^2 \quad (5.103)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + \frac{1}{2}m\omega^2(x^2 + y^2 + z^2) \quad (5.104)$$

i tant es pot tractar amb coordenades cartesianes com amb esfèriques. Hem de recordar però que hi ha degeneració i que la base pròpia no està unívocament definida.

Si ho treballem amb coordenades cartesianes, les funcions d'ona pròpies (estacionàries) són de forma natural el producte de les de l'oscil·lador harmònic unidimensional, és a dir, correspon a un producte de tres factors, amb cadascuna

⁸A la següent part de les notes, en el capítol de teoria de perturbacions podrem veure un estudi més detallat d'aquests nivells energètics.

de les tres variables x , y i z :

$$\Phi_{n_x, n_y, n_z}(x, y, z) = \Phi_{n_x}(x) \Phi_{n_y}(y) \Phi_{n_z}(z) \quad (5.105)$$

i les energies pròpies corresponents són la suma de les energies en el cas unidimensional:

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \left(n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2} \right) \hbar\omega \quad (5.106)$$

en que $n_x, n_y, n_z = 0, 1, 2, \dots$

Part IV

Mecànica Matricial

En aquest quart bloc de les notes estudiarem la Mecànica Matricial o Mecànica de Heisenberg on treballarem primerament amb l'oscil·lador harmònic de forma algebraica amb els operadors de creació i anihilació (importants en el camp de l'Òptica Quàntica) juntament amb els estats coherents, els que ja hem presentat breument amb anterioritat. Estudiarem el moment angular total, corresponent al generador de rotacions i el qual serà la suma de l'orbital i del spin.

Capítol 6

Oscil·lador harmònic

En el capítol 4 vam determinar les funcions d'ona de l'oscil·lador harmònic a partir del mètode analític, però també les podem determinar a partir del mètode algebraic amb els operadors de creació i anihilació.

6.1 Operadors de creació i anihilació

Els potencials harmònics venen descrits pel hamiltonià següent

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \quad (6.1)$$

en que ω és la freqüència angular o pulsació d'un oscil·lador harmònic relacionat amb la llei de Hooke per $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$. A més a més, el hamiltonià ha de complir $H \geq 0$.

Aleshores, el nostre punt de partida és recordar que els operadors de posició i moment són hermítics i compleixen

$$[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar \quad (6.2)$$

Si ara definim els operadors de creació i anihilació (o destrucció) com:

$$\hat{a}^\dagger = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(x - i \frac{p}{m\omega} \right) = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(x - \frac{\hbar}{m\omega} \frac{d}{dx} \right) \quad (6.3)$$

$$\hat{a} = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(x + i \frac{p}{m\omega} \right) = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(x + \frac{\hbar}{m\omega} \frac{d}{dx} \right) \quad (6.4)$$

respectivament.

Aquests operadors no són hermits i podem reescriure els operadors de posició i moment a partir d'aquests:

$$\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\hat{a} + \hat{a}^\dagger) \quad (6.5)$$

$$\hat{p} = i\sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}} (\hat{a}^\dagger - \hat{a}) \quad (6.6)$$

Ara doncs, podem avaluar la relació de commutació entre els operadors de creació i anihilació. Si utilitzem la propietat de commutació $[A+B, C] = [A, C] + [B, C]$, tindrem:

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = -\frac{i}{2\hbar m\omega} m\omega [\hat{x}, \hat{p}] + \frac{i}{2\hbar m\omega} m\omega [\hat{p}, \hat{x}] = -\frac{i}{\hbar} [\hat{x}, \hat{p}] + \frac{i}{\hbar} [\hat{p}, \hat{x}]$$

que utilitzant l'expressió (6.2), obtenim

$$\boxed{[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a}\hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger\hat{a} = 1} \quad (6.7)$$

Aquesta propietat és essencial, doncs ens determinarà en gran mesura tot el que anirem presentant a continuació. Si ara avaluem el hamiltonià del sistema, el podem reescriure fàcilment de la següent manera:

$$\hat{H} = \frac{1}{2}\hbar\omega (\hat{a}\hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger\hat{a}) = \frac{1}{2}\hbar\omega (\hat{a}^\dagger\hat{a} + 1 + \hat{a}^\dagger\hat{a}) = \hbar\omega \left(\hat{a}^\dagger\hat{a} + \frac{1}{2} \right)$$

que si ara definim l'operador *número* \hat{N} com $\hat{N} = \hat{a}^\dagger\hat{a}$, podem reescriure el hamiltonià com

$$\hat{H} = \hbar\omega \left(\hat{N} + \frac{1}{2} \right) \quad (6.8)$$

L'operador número és un operador hermitic i, per tant, diagonalitzable. Si ara estudiem les relacions de commutació que presenta amb els operadors de creació i anihilació, tindrem:

$$\begin{aligned} [\hat{N}, \hat{a}] &= [\hat{a}^\dagger\hat{a}, \hat{a}] = \hat{a}^\dagger \underbrace{[\hat{a}, \hat{a}]}_{=0} + [\hat{a}^\dagger\hat{a}] \hat{a} = \\ &= \boxed{[\hat{N}, \hat{a}] = -\hat{a}} \end{aligned} \quad (6.9)$$

i

$$\begin{aligned} [\hat{N}, \hat{a}^\dagger] &= [\hat{a}^\dagger\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a}^\dagger [\hat{a}, \hat{a}^\dagger] + \underbrace{[\hat{a}^\dagger, \hat{a}^\dagger]}_{=0} \hat{a}^\dagger = \\ &= \boxed{[\hat{N}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a}^\dagger} \end{aligned} \quad (6.10)$$

Observant l'equació (6.8), tenim que l'espectre i els vectors propis del hamiltonià vindran determinats pels valors i vectors propis de \hat{N} . Així doncs tindrem que per $\lambda \in \mathbb{R}$ i que compleixi $\langle \lambda | \lambda \rangle \neq 0$:

$$\hat{N} |\lambda\rangle = \lambda |\lambda\rangle$$

Si ara apliquem l'operador d'anihilació sobre $|\lambda\rangle$:

$$\hat{N} (\hat{a} |\lambda\rangle) = \hat{N} \hat{a} |\lambda\rangle = (\hat{a} \hat{N} - \hat{a}) |\lambda\rangle = (\lambda - 1) \hat{a} |\lambda\rangle = (\lambda - 1) (\hat{a} |\lambda\rangle)$$

és a dir, que $\hat{a} |\lambda\rangle$ és propi de \hat{N} amb valor propi $\lambda - 1$, tal que $\hat{a} |\lambda\rangle \propto |\lambda - 1\rangle$ i amb norma positiva:

$$\begin{aligned} 0 &\leq \|\hat{a} |\lambda\rangle\|^2 = (\langle \lambda | \hat{a}^\dagger) (\langle \hat{a} | \lambda \rangle) = \langle \lambda | \hat{a}^\dagger \hat{a} |\lambda\rangle = \\ &= \langle \lambda | \hat{N} |\lambda\rangle = \lambda \underbrace{\langle \lambda | \lambda \rangle}_{\geq 0} \Rightarrow \lambda \geq 0 \end{aligned}$$

Al tenir que tots els valors propis han de ser necessàriament positius, tenint que

$$\hat{a} |\lambda\rangle = \begin{cases} \lambda = 0 & \rightarrow \text{Vector nul} \\ \lambda \neq 0 & \rightarrow \text{Vector no nul} \end{cases}$$

Lògicament, podem anar aplicant l'operador d'anihilació varies vegades i generar $|\lambda - 1\rangle, |\lambda - 2\rangle, |\lambda - 3\rangle \dots$; però per consistència λ ha de ser un número natural i ho veiem per reducció a l'absurd: Si l'espectre fos continu, per un valor de $\lambda \in \mathbb{R}$ donat, aplicant successivament l'operador \hat{a} sobre l'estat $|\lambda\rangle$ arribaríem a estats que serien propis de \hat{N} amb valor propi negatiu, amb el què contradiu que $\lambda \geq 0$. Aquesta contradicció, la podem salvar definint a λ com un número sencer, ja que en arribar a l'estat $|0\rangle$, la següent aplicació de l'operador de anihilació dóna automàticament el vector nul 0 i a partir d'aquest no podem generar estats amb $\lambda < 0$. D'aquesta manera l'aplicació amb l'operador d'anihilació vindrà determinada per

$$\hat{a} |\lambda\rangle = \begin{cases} \alpha |\lambda - 1\rangle & ; \lambda \neq 0 \\ 0 & ; \lambda = 0 \end{cases}$$

i per tant, com $\lambda \in \mathbb{N}$:

$$\hat{a} |\lambda\rangle = \begin{cases} \alpha |\lambda - 1\rangle & ; \lambda > 1 \\ 0 & ; \lambda = 0 \end{cases} \quad (6.11)$$

Anem a avaluar ara quin és l'efecte amb l'operador de creació:

$$\hat{N}(\hat{a}^\dagger |\lambda\rangle) = (\hat{a}^\dagger \hat{N} + \hat{a}^\dagger) |\lambda\rangle = (\lambda + 1) \hat{a}^\dagger |\lambda\rangle$$

és a dir, que $\hat{a}^\dagger |\lambda\rangle$ és propi de \hat{N} amb valor propi $\lambda + 1$, tal que $\hat{a}^\dagger |\lambda\rangle \propto |\lambda + 1\rangle$ i amb norma:

$$\|\hat{a}^\dagger |\lambda\rangle\|^2 = \langle \lambda | \hat{a}^\dagger \hat{a} + 1 | \lambda \rangle = \langle \lambda | \hat{N} + 1 | \lambda \rangle = (\lambda + 1) \langle \lambda | \lambda \rangle$$

Aleshores, l'espectre del hamiltonià vindrà definit totalment amb \hat{a} i \hat{a}^\dagger , representant tots els possibles nivells (valors propis), sempre i quan el sistema no sigui degenerat. Els valors propis possibles de l'operador \hat{N} hem vist que són els números naturals amb el zero (o els enters positius) $N = 0, 1, 2, 3, \dots$. Ara, canviarem la notació, tal que assignarem $\lambda \equiv n$ als valors i vectors propis, tenint de la mateixa manera que $n = 0, 1, 2, 3, \dots, \infty$ i $\langle n | n' \rangle = \delta_{n, n'}$ i per tant l'operador número i el hamiltonià del sistema, ens vindran determinats per:

$$\hat{N} |n\rangle = n |n\rangle \quad (6.12)$$

$$\hat{H} |n\rangle = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) |n\rangle \quad (6.13)$$

Si ara treballem amb els operadors de creació i destrucció, pel primer tenim que $\hat{a}^\dagger |n\rangle \propto |n + 1\rangle$ i la seva norma serà $\|\hat{a}^\dagger |n\rangle\|^2 = (n + 1)$. Aleshores, relacionant ambdues expressions tenim:

$$|n + 1\rangle = \frac{1}{\sqrt{n + 1}} \hat{a}^\dagger |n\rangle$$

o bé

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}^\dagger)^n |0\rangle \quad (6.14)$$

Si ara realitzessim el mateix desenvolupament per l'operador d'anihilació, obtindrem:

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n}} \hat{a} |n\rangle$$

És fàcil veure que quan apliquem els operadors de creació i de destrucció sobre els estats $|n\rangle$ obtenim:

$$\hat{a}^\dagger |n\rangle = \sqrt{n + 1} |n + 1\rangle \quad (6.15)$$

i

$$\hat{a} |n\rangle = \sqrt{n} |n - 1\rangle \quad (6.16)$$

respectivament.

Tornant a l'expressió (6.14), observem que hem aplicat l'operador sobre l'estat fonamental (o $|0\rangle$), doncs aquest no està degenerat i per tant, podem generar tots els vectors propis de \hat{N} aplicant successivament \hat{a}^\dagger sobre l'estat fonamental tenint una base completa $\{|n\rangle\}_{n=0}^\infty$. Els estats que defineixen aquesta base i que tenen un número d'excitacions ben definit s'anomenen **ESTATS DE FOCK**. Més endavant veurem que aquests estats i el mateix formulisme d' a 's i a^\dagger 's, s'utilitzen en la *segona quantització* per descriure estats amb un nombre finit de partícules¹. D'aquesta manera i amb aquest sentit, sovint ens referirem a l'estat fonamental com «el buit».

Abans de canviar de secció, és convenient presentar la forma matricial dels operadors número, creació i destrucció. Per l'operador número en la seva base pròpia $\{|n\rangle\}$, la seva forma és absolutament trivial, doncs ve donada per

$$\hat{N} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 3 & \cdots & 0 \\ \vdots & \cdots & \cdots & \cdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (6.17)$$

amb els estats propis:

$$|0\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix}; \quad |1\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix}; \quad |2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ \vdots \end{pmatrix}; \quad \cdots$$

Per presentar els elements de matriu dels operadors de creació i anihilació, hem de realitzar els brakets següents:

$$\langle n' | \hat{a}^\dagger | n \rangle = \sqrt{n+1} \langle n' | n+1 \rangle = \sqrt{n+1} \delta_{n',n+1}$$

$$\langle n' | \hat{a} | n \rangle = \sqrt{n} \langle n' | n-1 \rangle = \sqrt{n} \delta_{n',n-1}$$

¹Les excitacions de l'oscil·lador harmònic es poden entendre com bosons

i, per tant, la seva representació matricial en la base de Fock serà

$$\hat{a}^\dagger = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ \sqrt{1} & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \cdots & \vdots & \cdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (6.18)$$

$$\hat{a} = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \cdots & \cdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (6.19)$$

6.2 Funcions d'ona dels estats de Fock

Ara voldríem retrobar les solucions de l'oscil·lador harmònic però utilitzant una forma de resolució algebraica. Així doncs, primer de tot hauríem de trobar la representació de posicions dels estats estacionaris $|n\rangle$: $\varphi_n(x) = \langle x | n \rangle$.

Com hem vist unes línies més amunt, si coneixem la funció d'ona d'un estat estacionari, podem determinar la resta aplicant-li els operadors de creació i anihilació. Partirem de l'estat fonamental ($n = 0$) que compleix la següent equació lineal:

$$\begin{cases} \hat{a} |0\rangle = 0 \\ \hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}} (m\omega\hat{x} + i\hat{p}) \end{cases}$$

que en representació de posicions tenim que

$$\langle x | \hat{a} |0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}} \left(m\omega\hat{x} + \hbar \frac{d}{dx} \right) \langle x | 0 \rangle = 0$$

i per tant:

$$\left(m\omega\hat{x} + \hbar \frac{d}{dx} \right) \varphi_0(x) = \left(\hat{x} + \frac{\hbar}{m\omega} \frac{d}{dx} \right) \varphi_0(x) = 0$$

Si resollem aquesta equació diferencial ordinària, ens adonem que serà proporcional a una gaussiana:

$$\varphi_0(x) = \mathcal{N} e^{-\frac{1}{2} \frac{m\omega}{\hbar} x^2}$$

tal que la constant de proporcionalitat \mathcal{N} es pot determinar fàcilment jugant amb la definició d'una gaussiana i per regles de derivació, de manera que finalment $\mathcal{N} = \left(\frac{m\omega}{\hbar\pi}\right)^{1/4}$ i la nostra funció d'ona al buit serà

$$\varphi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\hbar\pi}\right)^{1/4} e^{-\frac{1}{2} \frac{m\omega}{\hbar} x^2} \quad (6.20)$$

Si ara recordem l'expressió (6.14), podem construir qualsevol estat estacionari de la manera següent

$$\langle x | n \rangle = \varphi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \left(\frac{m\omega}{2\hbar} x - \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \frac{d}{dx} \right)^n \varphi_0(x)$$

doncs si maquillem una mica l'expressió, treient factors comuns i fent servir les definicions dels polinomis d'Hermite (4.61) i (4.62) i la Taula 4.1.:

$$\varphi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \frac{1}{2^{n/2}} H_n \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \right) \varphi_0(x)$$

i introduïnt l'equació (6.20) obtenim:

$$\varphi_n(x) = \left(\frac{m\omega}{\hbar\pi}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} H_n \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \right) e^{-\frac{1}{2} \frac{m\omega}{\hbar} x^2} \quad (6.21)$$

Ara seria interessant avaluar quins són els valors esperats dels operadors de la posició i moment fent servir les expressions (6.5) i (6.6):

$$\langle \hat{x} \rangle_n = \langle n | \hat{x} | n \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \left(\underbrace{\langle n | \hat{a} | n \rangle}_{=0} + \underbrace{\langle n | \hat{a}^\dagger | n \rangle}_{=0} \right) = 0$$

$$\langle \hat{p} \rangle_n = \langle n | \hat{p} | n \rangle = i \sqrt{\frac{m\omega\hbar}{2}} \left(\underbrace{\langle n | \hat{a}^\dagger | n \rangle}_{=0} - \underbrace{\langle n | \hat{a} | n \rangle}_{=0} \right) = 0$$

Si ara avaluem \hat{x}^2 , tenim:²

$$\begin{aligned}\langle \hat{x}^2 \rangle_n &= \langle n | \hat{x}^2 | n \rangle = \frac{\hbar}{2m\omega} \langle n | \cancel{\hat{x}^2} + \hat{a}\hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger\hat{a} + \cancel{(\hat{a}^\dagger)^2} | n \rangle = \\ &= \frac{\hbar}{2m\omega} \langle n | \hat{a}\hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger\hat{a} | n \rangle = \frac{\hbar}{2m\omega} \langle n | (\hat{N} + 1) + \hat{N} | n \rangle = \\ &= \frac{\hbar}{2m\omega} \langle n | (2\hat{N} + 1) | n \rangle = \frac{\hbar}{2m\omega} (2n + 1)\end{aligned}$$

Els operadors que tenim al quadrat al desenvolupar l'operador posició no contribueixen, doncs el producte escalar donaria zero en ambdós casos i només tindrem contribució dels termes creuats, sempre i quan

$$\langle n | \hat{a}^k (\hat{a}^\dagger)^l | n \rangle \neq 0$$

si i només si $k = l$.

Finalment com $\langle \hat{x} \rangle_n = 0$, tenim que

$$\langle (\Delta\hat{x})^2 \rangle_n = \langle \hat{x}^2 \rangle_n = \frac{\hbar}{2m\omega} (2n + 1)$$

Ara, per avaluar \hat{p}^2 necessitem el teorema del virial, que ens diu que si tenim un potencial $V(x) \propto x^n$, el podem relacionar amb l'energia cinètica de la següent manera:

$$2 \langle T \rangle = n \langle V \rangle$$

Aleshores, en el cas d'un potencial harmònic $n = 2$, per tant

$$\langle T \rangle = \langle V \rangle$$

Per tant:

$$\begin{aligned}\frac{\langle \hat{p}^2 \rangle_n}{2m} &= \frac{1}{2} m \omega^2 \langle \hat{x}^2 \rangle_n = \frac{\omega \hbar}{4} (2n + 1) \Rightarrow \\ \Rightarrow \langle \hat{p}^2 \rangle_n &= \frac{\omega \hbar m}{2} (2n + 1) = \omega \hbar m \left(n + \frac{1}{2} \right)\end{aligned}$$

Aleshores, al saber les indeterminacions $\langle (\Delta\hat{x})^2 \rangle_n = \langle \hat{x}^2 \rangle_n$ i $\langle (\Delta\hat{p})^2 \rangle_n = \langle \hat{p}^2 \rangle_n$, podem veure que compleixen la relació d'indeterminació de Heisenberg:

$$\Delta\hat{x}\Delta\hat{p} = \hbar \left(n + \frac{1}{2} \right) \geq \frac{\hbar}{2}$$

on observem que si $n = 0$ saturem Heisenberg.

²Fem servir l'equació (6.7) i que $\hat{a}\hat{a}^\dagger = \hat{a}^\dagger\hat{a} + 1 = \hat{N} + 1$

6.2.1 Funcions d'ona de l'oscil·lador harmònic amb \hat{a} i \hat{a}^\dagger

A continuació presentarem una solució alternativa de la funció d'ona determinada en l'expressió (6.21) en funció dels operadors de creació i anihilació, d'aquesta manera presentarem una connexió entre la Mecànica ondulatoria i la Mecànica matricial.

Per començar redefinim les expressions (6.5) i (6.6) com

$$\hat{x} = \frac{\xi}{\sqrt{2}} (\hat{a}^\dagger + \hat{a})$$

$$\hat{p} = -i \frac{\hbar}{\xi} \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{a} - \hat{a}^\dagger)$$

tal que $\xi \equiv \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$ és la longitud característica del oscil·lador harmònic.

Així doncs, podem presentar la primera solució alternativa de la funció d'ona com

$$\boxed{nH_{n-1}(\xi^{-1}x) + \frac{1}{2}H_n(\xi^{-1}x) = \xi x H_n(\xi^{-1}x)} \quad (6.22)$$

Ara, de la mateixa manera que hem fet amb els operadors de posició i moment, redefinirem els operadors de creació i anihilació de manera que

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\zeta + \frac{d}{d\zeta} \right)$$

$$\hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\zeta - \frac{d}{d\zeta} \right)$$

amb $\zeta \equiv \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x$.

Treballant amb l'estat fonamental tenim l'equació diferencial $\zeta\varphi_0 + \frac{d\varphi_0}{d\zeta} = 0$ i resolent-la:

$$\varphi_0(\zeta) = \left(\frac{1}{\pi} \right)^{1/4} e^{-\frac{\zeta^2}{2}}$$

que si introduïm el Jacobià per canviar de ζ a x retrobem l'expressió (6.20).

Si ara volem determinar la funció d'ona en el primer excitat, simplement li hem d'aplicar l'operador de creació: $\hat{a}^\dagger\varphi_0 = \varphi_1$, per tant

$$\varphi_1(\zeta) = \left(\frac{1}{\pi} \right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\zeta - \frac{d}{d\zeta} \right) e^{-\frac{\zeta^2}{2}}$$

si reescrivim $\zeta - \frac{d}{d\zeta}$ com $\zeta - \frac{d}{d\zeta} = \zeta + \frac{d}{d\zeta} - 2\frac{d}{d\zeta} = \hat{a} - \sqrt{2}\frac{d}{d\zeta}$:

$$\varphi_1(\zeta) = -\left(\frac{1}{\pi}\right)^{1/4} \sqrt{2} \frac{d}{d\zeta} e^{-\frac{\zeta^2}{2}} = \left(\frac{1}{\pi}\right)^{1/4} \sqrt{2} \zeta e^{-\frac{\zeta^2}{2}}$$

Pel segon excitat la nostra funció d'ona serà

$$\varphi_2(\zeta) = \frac{\hat{a}^\dagger \varphi_1(\zeta)}{\sqrt{2}}$$

En general podem relacionar la funció d'ona n -èssima amb la fonamental amb la següent expressió:

$$\boxed{\varphi_n(\zeta) = \frac{(\hat{a}^\dagger)^n}{\sqrt{n!}} \varphi_0(\zeta)} \quad (6.23)$$

i per determinar el polinomi d'Hermite, serà tan fàcil com definir $A_n = \frac{1}{\sqrt{2^n n!}}$ i a partir de l'expressió (6.23) determinem la relació

$$\varphi_n(\zeta) = A_n \varphi_0(\zeta) H_n(\zeta) \quad (6.24)$$

6.3 Estats coherents

Ja havíem parlat d'estats semi-clàssics o coherents en la secció de l'oscil·lador harmònic unidimensional i en aquest estat les partícules es comporten d'una manera similar a la d'un oscil·lador clàssic. A més a més aquests estats són els que descriuen la llum d'un làser i són importants en el camp de l'Òptica Quàntica.

Si tenim una funció d'ona en estat fonamental centrada a l'origen tal que

$$\psi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\hbar\pi}\right)^{1/4} e^{-\frac{1}{2}\frac{m\omega}{\hbar}x^2}$$

Aleshores, un estat coherent és agafar aquesta funció d'ona en estat fonamental i desplaçar-la de manera que quedi centrada a x_0 :

$$\psi_\alpha(x) = \psi_0(x - x_0) = \left(\frac{m\omega}{\hbar\pi}\right)^{1/4} e^{-\frac{1}{2}\frac{m\omega}{\hbar}(x-x_0)^2} \quad (6.25)$$

Aquest estat coherent no és propi del hamiltonià de l'oscil·lador harmònic i, per tant, evolucionarà en el temps tal que si presentem la seva descomposició espectral com

$$\psi_\alpha(x) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \psi_n(x)$$

i la seva evolució temporal com

$$\psi_\alpha(x, t) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \psi_n(x) e^{-i\omega(n+1/2)t}$$

on es pot observar que $\langle x(t) \rangle = x_0 \cos(\omega t)$ tenint que al realitzar l'evolució temporal, podrem separar-lo obtenint oscil·lacions i recuperant l'oscil·lador clàssic.

Per tant, el nostre objectiu és determinar els coeficients c_n i per fer-ho apliquem l'operador de anihilació sobre l'estat coherent:

$$\begin{aligned} \hat{a}\psi_\alpha(x) &= \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(x + \frac{\hbar}{m\omega} \frac{d}{dx} \right) \psi_\alpha(x) = \\ &= \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(\frac{m\omega}{\hbar\pi} \right)^{1/4} \left[x - \frac{\hbar}{m\omega} \frac{m\omega}{\hbar} (x - x_0) \right] e^{-\frac{1}{2} \frac{m\omega}{\hbar} (x - x_0)^2} = \\ &= \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} x_0 \psi_\alpha(x) \end{aligned}$$

és a dir, si definim $\alpha \equiv \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} x_0$, el que tenim és

$$\hat{a}|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle \quad (6.26)$$

Hem de tenir en compte que l'operador d'anihilació no és un operador hermític i no ha de perquè tenir valors propis reals, sinó que també hi ha la possibilitat de que $\alpha \in \mathbb{C}$. En el cas de ser real desplaçem la funció variant la posició i al deixar-la anar, oscil·la; però si aquesta és real el que desplaçem és el moment (li donem un cop a la partícula variant la seva velocitat). D'aquesta manera aquest estat en la base de $\{|n\rangle\}$ tindrà la forma següent:

$$|\alpha\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} c_n |n\rangle$$

que aplicat sobre l'estat de destrucció:

$$\hat{a}|\alpha\rangle = \hat{a} \sum_{n=0}^{\infty} c_n |n\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \sqrt{n} |n-1\rangle = \sum_{m=0}^{\infty} c_{m+1} \sqrt{m+1} |m\rangle$$

Aleshores, amb aquests canvis d'índex els coeficients presentats ens vindran definits per

$$c_n = \frac{\alpha^2}{\sqrt{n!}}$$

$$c_{m+1} = \frac{\alpha}{\sqrt{m+1!}} c_m$$

Per tant, el nostre estat ens quedarà

$$|\alpha\rangle = \mathcal{N} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle$$

exceptuant el terme de la normalització, el qual el podem determinar imposant que $\langle\alpha|\alpha\rangle = 1$. Si el determinem:

$$\langle\alpha|\alpha\rangle = |\mathcal{N}|^2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{|\alpha|^{2n}}{n!} = |\mathcal{N}|^2 e^{|\alpha|^2} = 1 \Rightarrow |\mathcal{N}| = e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}}$$

on, finalment obtenim l'expressió:

$$|\alpha\rangle = e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle \quad (6.27)$$

i aquesta és equivalent a l'equació (6.26).

Així doncs, a partir d'aquesta expressió, podem determinar per exemple el número mitjà de fotons fent el braket: $\langle\alpha|\hat{N}|\alpha\rangle = \langle\alpha|\hat{a}^\dagger\hat{a}|\alpha\rangle = |\alpha|^2$. A més a més, així com per l'oscil·lador harmònic els valors mitjos de la posició i el moment eren nuls, aquest no ho serà, doncs estarà desplaçat en un o en l'altre. És a dir, si $\alpha \in \mathbb{R}$:

$$\begin{aligned} \langle x \rangle_\alpha &= \langle\alpha|\hat{x}|\alpha\rangle = \langle\alpha|\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(\hat{a} + \hat{a}^\dagger)|\alpha\rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \langle\alpha|\hat{a}|\alpha\rangle + \langle\alpha|\hat{a}^\dagger|\alpha\rangle = \\ &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(\alpha + \alpha^*) = 2\mathbf{Re}(\alpha) \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} = \mathbf{Re}(\alpha) \sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega}} = \alpha \sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega}} \end{aligned}$$

i si $\alpha \in \mathbb{C}$, de la mateixa manera que hem fet per la posició:

$$\langle p \rangle_\alpha = \langle\alpha|\hat{p}|\alpha\rangle = \mathbf{Im}(\alpha) \sqrt{2\hbar m\omega} = p_0$$

tal que aquest valor de p_0 correspon al cop que li donem.

Si ara relacionem $|n\rangle$ i $|0\rangle$ a partir de l'equació (6.14), tenim

$$|\alpha\rangle = e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} \frac{(\hat{a}^\dagger)^n}{\sqrt{n!}} |0\rangle = e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\alpha\hat{a}^\dagger)^n}{n!} |0\rangle =$$

$$\boxed{|\alpha\rangle = e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}} e^{\alpha\hat{a}^\dagger} |0\rangle} \quad (6.28)$$

Podem veure fàcilment que $e^{-\alpha^*\hat{a}} |0\rangle = |0\rangle$ fent una simple expansió en Taylor de l'exponencial

$$e^{-\alpha^*\hat{a}} = 1 - \alpha^*\hat{a} + \frac{(\alpha^*)^2}{2}\hat{a}^2 - \dots$$

i com que $\hat{a}^n |0\rangle = 0$ per $n \neq 0$ ja ho tenim demostrat.

Una altra manera de justificar-ho és aplicant l'operador anihilació i fent servir que $\hat{a}e^{\alpha\hat{a}^\dagger} = e^{\alpha\hat{a}^\dagger} + [\hat{a}, e^{\alpha\hat{a}^\dagger}] = e^{\alpha\hat{a}^\dagger} + \frac{de^{\alpha\hat{a}^\dagger}}{d\hat{a}^\dagger} = \alpha e^{\alpha\hat{a}^\dagger}$, doncs el que tindrem serà:

$$\hat{a}|\alpha\rangle = e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}} \hat{a}e^{\alpha\hat{a}^\dagger} |0\rangle = e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}} (\alpha e^{\alpha\hat{a}^\dagger} + e^{\alpha\hat{a}^\dagger}) |0\rangle = \alpha |\alpha\rangle$$

i també ho podem pensar amb una propietat dels operadors que ens diu que si tenim un operador \hat{A} , tal que $\hat{A}|a_i\rangle = a_i|a_i\rangle$, aleshores $e^{\hat{A}}|a_i\rangle = e^{a_i}|a_i\rangle$ i podem expressar (6.28) de la manera següent:

$$|\alpha\rangle = e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}} e^{\alpha\hat{a}^\dagger} e^{-\alpha^*\hat{a}} |0\rangle$$

Ara, necessitem introduir una propietat molt interessant dels operadors, la qual s'aplica a dos operadors que commuten tal que el seu commutador ve descrit per $[[\hat{A}, \hat{B}], \hat{A}] = [[\hat{A}, \hat{B}], \hat{B}] = 0$ i que s'anomena la fórmula de **BAKER-CAMPBELL-HAUSDORFF**:

$$e^{\hat{A}+\hat{B}} = e^{-\frac{1}{2}[\hat{A}, \hat{B}]} e^{\hat{A}} e^{\hat{B}} \quad (6.29)$$

on prendrem $\hat{A} = \alpha\hat{a}^\dagger$ i $\hat{B} = -\alpha^*\hat{a}$. Si ara utilitzem l'expressió (6.7) i com per definició $\alpha\cdot\alpha^* = |\alpha|^2$, tenim que

$$[\alpha^*\hat{a}, \alpha\hat{a}^\dagger] = |\alpha|^2$$

Aleshores, finalment obtenim:

$$|\alpha\rangle = e^{\alpha\hat{a}^\dagger - \alpha^*\hat{a}} |0\rangle$$

on definim l'**OPERADOR DESPLAÇAMENT** $\mathcal{D}(\alpha)$ com:

$$\mathcal{D}(\alpha) = e^{\alpha\hat{a}^\dagger - \alpha^*\hat{a}} \quad (6.30)$$

i el qual és **unitari**, doncs és l'exponencial d'un operador antihermític³ i per tant

$$\begin{aligned}\mathcal{D}^\dagger(\alpha) &= \mathcal{D}(-\alpha) \\ \mathcal{D}(\alpha)\mathcal{D}^\dagger(\alpha) &= \mathbb{I}\end{aligned}$$

Per altra banda si $\alpha = \alpha_1 + i\alpha_2$, tal que $\alpha_1 = \text{Re}(\alpha)$ i $\alpha_2 = \text{Im}(\alpha)$, com ja hem vist una mica més amunt, en termes dels operadors \hat{x} i \hat{p} , l'operador desplaçament s'escriu com

$$\mathcal{D}(\alpha) = e^{-i\frac{x_0\hat{p} - p_0\hat{x}}{\hbar}} \quad (6.31)$$

on els valors esperats de l'operador posició i del moment són, com ja hem vist:

$$\begin{aligned}x_0 &= \alpha_1 \sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega}} \\ p_0 &= \alpha_2 \sqrt{2\hbar m\omega}\end{aligned}$$

respectivament.

A primera vista, la descripció que ens dóna el resultat de l'operador desplaçament no ens diu res, però a continuació observarem que el que ens realitza és una translació en l'estat.

Suposem que tenim un estat centrat a zero tal que

$$|\psi\rangle = \int \psi(x) |x\rangle dx$$

aleshores, la seva translació ens ve descrita per⁴

$$|\psi_{\delta x}\rangle = \int \psi(x) |x + \delta x\rangle dx = \int \psi(x - \delta x) |x\rangle dx$$

Si ara desenvolupem per Taylor aquesta funció d'ona:

$$\psi_{\delta x}(x) = \psi(x - \delta x) = \psi(x) + \psi'(x)\delta x + \mathcal{O}((\delta x)^2)$$

³Que compleix que $\hat{A}^\dagger = -\hat{A}$ i per tant, si tenim $\hat{U} = e^{\hat{A}}$ es compleix $\hat{U}^\dagger = \hat{U}^{-1}$; que és una condició necessària i suficient per a ser un operador unitari.

⁴Vegeu secció 4.1.1.1 per a refrescar els conceptes de translacions.

Per tant, podem expressar aquest estat com

$$\psi_{\delta x}(x) = \left(\mathbb{I} + \delta x \frac{d}{dx} \right) \psi(x) = \left(\mathbb{I} - i \frac{\delta x}{\hbar} \hat{p} \right) \psi(x)$$

o expressat en notació de Dirac:

$$\begin{aligned} |\psi_{\delta x}\rangle &= \left(\mathbb{I} - i \frac{\delta x}{\hbar} \hat{p} \right) |\psi\rangle \\ |\psi_{n\delta x}\rangle &= \left(\mathbb{I} - i \frac{\delta x}{\hbar} \hat{p} \right)^n |\psi\rangle \end{aligned}$$

Si ara suposem que $\delta x = \frac{x_0}{n}$, tindrem que

$$|\psi_{x_0}\rangle = \left(\mathbb{I} - i \frac{x_0}{n\hbar} \hat{p} \right)^n |\psi\rangle = e^{-i \frac{x_0 \hat{p}}{\hbar}} |\psi\rangle$$

D'aquesta manera, veiem que l'operador desplaçament ens presentarà traslacions quan el tractem amb l'operador del moment. En concret, tenim que el generador de traslacions ens vindrà descrit per $x_0 \hat{p}$ i el generador de cops ens vindrà descrit per $p_0 \hat{x}$; tal que podem tenir un o l'altre o una combinació d'ambdós generadors. A més a més, aquests operadors no commuten i per (6.29) tenim que (6.31) ens queda com

$$\mathcal{D}(\alpha) = e^{-i \frac{x_0 p_0}{2\hbar}} e^{i \frac{p_0 \hat{x}}{\hbar}} e^{-i \frac{x_0 \hat{p}}{\hbar}}$$

Així doncs, com un exemple més, si li donem un cop a una funció d'ona (li donem moment) generarem una oscil·lació, de manera que $e^{i \frac{p_0 \hat{x}}{\hbar}} \psi(x)$. Si ara li apliquem un estat coherent, ens quedarà:

$$\begin{aligned} \psi_\alpha(x) &= \langle x | \alpha \rangle = \langle x | \mathcal{D}(\alpha) | 0 \rangle = e^{-i \frac{x_0 p_0}{2\hbar}} \langle x | e^{i \frac{p_0 \hat{x}}{\hbar}} e^{-i \frac{x_0 \hat{p}}{\hbar}} | \phi_0 \rangle = \\ &= e^{-i \frac{x_0 p_0}{2\hbar}} e^{i \frac{p_0 x}{\hbar}} \phi_0(x - x_0) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{\frac{1}{4}} e^{\frac{i p_0}{2\hbar} (2x - x_0)} e^{-\frac{(x - x_0)^2}{4\sigma_x^2}} \end{aligned}$$

on hem utilitzat l'expressió (6.25) i la funció d'ona en l'estat fonamental de l'oscil·lador harmònic.

Ara, abans d'estudiar la dinàmica del sistema, avaluarem que els estats coherents no són ortogonals i presentarem el hamiltonià del sistema juntament amb els operadors de creació i anihilació associats.

Per determinar la no ortogonalitat, considerem dos estats coherents α i β , ales-

hores el producte dels dos operadors desplaçament associats serà:

$$\mathcal{D}(\alpha)\mathcal{D}(\beta) = e^{\alpha\hat{a}^\dagger - \alpha^*\hat{a}} e^{\beta\hat{a}^\dagger - \beta^*\hat{a}} = e^{\frac{(\alpha\beta^* - \alpha^*\beta)}{2}} \mathcal{D}(\alpha + \beta)$$

per tant, si fem el *braket* entre els dos estats coherents:

$$\begin{aligned} \langle \alpha | \beta \rangle &= \langle 0 | \mathcal{D}^\dagger(\alpha) \mathcal{D}(\beta) | 0 \rangle = \langle 0 | \mathcal{D}(-\alpha) \mathcal{D}(\beta) | 0 \rangle = \\ &= e^{\frac{(-\alpha\beta^* + \alpha^*\beta)}{2}} \langle 0 | \mathcal{D}(\beta - \alpha) | 0 \rangle = e^{\frac{(-\alpha\beta^* + \alpha^*\beta)}{2}} e^{-\frac{|\beta - \alpha|^2}{2}} \end{aligned}$$

i per determinar l'amplitud de probabilitat, és tant fàcil com

$$|\langle \alpha | \beta \rangle|^2 = e^{-|\beta - \alpha|^2}$$

i, per tant, els estats coherents només són aproximadament ortogonals si $|\beta - \alpha| \gg 1$.

6.3.1 Dinàmica dels estats coherents

Per estudiar la dinàmica dels estats coherents, simplement realitzem l'evolució temporal d'aquests mateixos i al ser propis del hamiltonià tenim que:

$$|\alpha\rangle = e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t} |n\rangle$$

i com l'energia és $E_n = \hbar\omega (n + \frac{1}{2})$ tindrem finalment

$$|\alpha\rangle = e^{-|\alpha|^2/2} e^{-i\omega t/2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\alpha e^{-i\omega t})^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle = e^{-\frac{\alpha}{2}t} |\alpha(t)\rangle \quad (6.32)$$

amb $\alpha(t) = \alpha e^{-i\omega t}$.

Aleshores, $\alpha(t)$ anirà girant, tal que el valor mig de l'operador número⁵ vindrà determinat per:

$$\langle \hat{N} \rangle_\alpha = \langle \alpha | \hat{a}^\dagger \hat{a} | \alpha \rangle = |\alpha|^2$$

⁵Com a nota, podem afegir que la probabilitat de determinar l'estat $|n\rangle$ quan tenim l'estat $|\alpha\rangle$, ens ve descrit per la distribució de Poisson:

$$P_\alpha(n) = |\langle n | \alpha \rangle|^2 = e^{-|\alpha|^2} \frac{|\alpha|^{2n}}{n!} = e^{-\langle N \rangle} \frac{\langle N \rangle^n}{n!}$$

amb $|\alpha|^2$ constant.

D'aquesta manera, els valors mitjos de la posició i del moment en l'evolució temporal vindran descrits per:

$$\langle x \rangle_t = \left(\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \right)^{-1} \operatorname{Re} [\alpha(t)] = x_0 \cos(\omega t) + \frac{p_0}{m\omega} \sin(\omega t) \quad (6.33)$$

i

$$\langle p \rangle_t = \left(\sqrt{2m\hbar\omega} \right) \operatorname{Im} [\alpha(t)] = p_0 \cos(\omega t) - m\omega x_0 \sin(\omega t) \quad (6.34)$$

respectivament.

D'aquesta manera, quan $\langle x \rangle_t = 0$, l'energia cinètica serà màxima i quan $\langle p \rangle_t = 0$, serà màxima l'energia potencial; aleshores, les incerteses Δx i Δp seràn invariants en el temps i iguals a les corresponents en l'estat fonamental. Això ens indica que ens succeirà el mateix que vàrem veure en la mecànica ondulatoria, que no ens podrem apropar mai al punt, sempre tindrem una *taca* a causa de la teoria quàntica, la qual ens determina la probabilitat d'estar en un punt (densitat de probabilitat).

6.4 Estats de mínima indeterminació

Els estats de mínima indeterminació són els que obtenim saturant les indeterminacions del moment i les posicions, és a dir, saturant Heisenberg tal que $\Delta x \Delta p = \frac{\hbar}{2}$.

Si ara definim

$$\begin{aligned} \hat{\delta x} &= \hat{x} - \langle x \rangle \\ \hat{\delta p} &= \hat{p} - \langle p \rangle \end{aligned}$$

que per definició d'indeterminació observem que $\Delta x^2 = \langle (\delta x)^2 \rangle$ i $\Delta p^2 = \langle (\delta p)^2 \rangle$. Així doncs, aquestes indeterminacions han de complir el principi d'indeterminació de Heisenberg, comprovem-ho:

$$\begin{aligned} (\Delta x)^2 (\Delta p)^2 &= \langle \psi_x | \psi_x \rangle \langle \psi_p | \psi_p \rangle \stackrel{\textcircled{1}}{\geq} |\langle \psi_x | \psi_p \rangle|^2 = \\ &= \left| \langle \psi | \hat{\delta x} \hat{\delta p} | \psi \rangle \right|^2 \stackrel{\textcircled{2}}{\geq} \frac{1}{4} \left| \langle \psi | [\hat{\delta x}, \hat{\delta p}] | \psi \rangle \right|^2 = \frac{\hbar^2}{4} \end{aligned}$$

De fet aquí ja ho hem determinat, però tenim que aquest resultat és només un

cas particular. Avaluem les desigualtats una a una i imposem que es compleixi la igualtat, doncs ens interessa que la indeterminació sigui mínima:

- La desigualtat ① correspon a una desigualtat de Schwarz. Aleshores, per a que sigui una igualtat, ha de complir que $|\psi_x\rangle$ sigui paral·lel a $|\psi_p\rangle$, és a dir, que

$$|\psi_p\rangle = \lambda |\psi_x\rangle \Leftrightarrow \begin{cases} \hat{\delta p} |\psi\rangle = \lambda \hat{\delta x} |\psi\rangle \\ \langle \psi | \hat{\delta p} = \lambda^* \langle \psi | \hat{\delta x} \end{cases}$$

- Per altra banda, en la desigualtat ② hem de desenvolupar el *braket* presentat, doncs si ho fem, ens presenta una part real i una part imaginària:

$$\left| \langle \psi | \hat{\delta x} \hat{\delta p} | \psi \rangle \right|^2 = \left| \frac{1}{2} \langle \psi | \{ \hat{\delta x}, \hat{\delta p} \} | \psi \rangle + \frac{1}{2} \langle \psi | [\hat{\delta x}, \hat{\delta p}] | \psi \rangle \right|^2$$

Observem que el primer sumant correspon a un claudàtor de Poisson (hermític) i a la part real, mentre que el segon és un imaginari pur (antihermític). Com la part real ha de ser zero, tenim que

$$\langle \psi | \{ \hat{\delta x}, \hat{\delta p} \} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{\delta x} \hat{\delta p} + \hat{\delta p} \hat{\delta x} | \psi \rangle = (\lambda + \lambda^*) \langle \psi | (\hat{\delta x})^2 | \psi \rangle = 0$$

i per a què això sigui correcte s'ha de complir que $\lambda = -\lambda^*$, per tant, λ és un nombre imaginari pur.

Per tant,

$$\left| \langle \psi | \hat{\delta x} \hat{\delta p} | \psi \rangle \right|^2 = \left| \frac{1}{2} \langle \psi | [\hat{\delta x}, \hat{\delta p}] | \psi \rangle \right|^2 = \left| \frac{1}{2} \langle \psi | [\hat{x}, \hat{p}] | \psi \rangle \right|^2$$

i aquí ja ho tenim si recordem l'expressió (6.2).

Si ara imposem les condicions d'igualtat presentades $\hat{\delta p} |\psi\rangle = \lambda \hat{\delta x} |\psi\rangle$ i la $\text{Re}(\lambda) = 0$, que ens desfan les desigualtats, juntament amb les definicions dels operadors $\hat{\delta x}$ i $\hat{\delta p}$; obtenim l'equació diferencial següent:

$$\begin{aligned} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} - \langle p \rangle \right) \psi(x) &= \lambda (x - \langle x \rangle) \psi(x) \Rightarrow \\ \Rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \psi(x) &= \langle p \rangle \psi(x) + \lambda (x - \langle x \rangle) \psi(x) \end{aligned}$$

i per tant

$$-i\hbar \frac{d\psi(x)}{\psi(x)} = \langle p \rangle dx + \lambda (x - \langle x \rangle) dx$$

Si ara integrem aquesta equació diferencial obtenim:

$$-i\hbar \int \frac{d\psi(x)}{\psi(x)} = \int [i(p) + \lambda(x - \langle x \rangle)] dx \Rightarrow -i\hbar \ln(\psi(x)) = x \langle p \rangle + \lambda \left(\frac{x^2}{2} - \lambda x \langle x \rangle \right) + \mathcal{K}$$

amb \mathcal{K} com una constant d'integració.

Com $\lambda \equiv i\alpha$, amb $\alpha \in \mathbb{R}$, obtenim finalment

$$\psi(x) = C e^{-\alpha \frac{(x - \langle x \rangle)^2}{2}} e^{i \frac{x \langle p \rangle}{\hbar}} \quad (6.35)$$

i observem que totes les funcions d'ona que compleixen que saturen Heisenberg, són gaussianes tenint que $\alpha \equiv \frac{\hbar}{2\Delta x^2}$.

Si ara tornem als estats coherents, aquests són un cas particular d'aquests estats o paquets, tenint que donat un estat de $\psi(x)$, ens quedarà desplaçat una distància $|\alpha|^2$, tal que $|\alpha|^2 = (\tilde{x}^2 + \tilde{p}^2)$, amb $\tilde{x} = \text{Re}[\alpha] = \hat{x} \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}$ i $\tilde{p} = \text{Im}[\alpha] = \hat{p} \frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}}$, com a variables adimensionals.

Per altra banda, els estats coherents $|\alpha\rangle$ amb $\alpha \in \mathbb{C}$ són una base «sobre-completa», doncs tenim més estats dels que necessitem al tenir $\langle \alpha' | \alpha \rangle \neq 0$. Per tant:

$$\mathbb{I} = \frac{1}{\pi} \int |\alpha\rangle \langle \alpha| d^2\alpha$$

Per demostrar això, ho realitzarem sobre la base de Fock (6.27) utilitzant que $\alpha = |\alpha| e^{i\phi}$ i per tant $d^2\alpha = |\alpha| d|\alpha| d\phi$, per tant:

$$\frac{1}{\pi} \int |\alpha\rangle \langle \alpha| d^2\alpha = \frac{1}{\pi} \sum_{n,m} \int_0^\infty d|\alpha| \int_0^{2\pi} d\phi e^{-|\alpha|^2} |\alpha| \frac{|\alpha|^n |\alpha|^m}{\sqrt{n!m!}} e^{i\phi(n-m)} |n\rangle \langle m|$$

un cop integrem, $e^{i\phi(n-m)} = 2\pi\delta_{nm}$ i $\delta_{nm} \neq 0$ si i només si $n = m$. Per tant:

$$\sum_n \frac{2\pi}{\pi} \int_0^\infty d|\alpha| e^{-|\alpha|^2} \frac{|\alpha|^{2n+1}}{n!} |n\rangle \langle n| = \sum_{n=0}^\infty |n\rangle \langle n| = \mathbb{I}$$

doncs $\frac{2\pi}{\pi} \int_0^\infty d|\alpha| e^{-|\alpha|^2} \frac{|\alpha|^{2n+1}}{n!}$ és una integral gaussiana que pren el valor de 1.

6.5 Manipulació del buit. Estats *espremuts* («*Squeezed states*»)

Podem manipular els estats d'una gaussiana (un oscil·lador harmònic) desplaçant-la (coherent), comprimint-la o eixamplant-la («espremut»). D'aquesta forma, necessitarem determinar uns nous estats de creació i destrucció que ens defineixin el sistema a partir de les dues regles bàsiques: *El commutador d'aquests és igual a la unitat i l'operador de destrucció actuant sobre el buit del sistema serà igual a zero.*

Avaluem primer de tot els operadors de creació i anihilació d'un estat coherent. Per fer-ho, recapitem a l'expressió (6.26) tenim $(\hat{a} - \alpha)|\alpha\rangle = 0$ i és equivalent a un operador d'anihilació desplaçat. Així doncs, podem definir $\hat{b} \equiv (\hat{a} - \alpha)$ i d'aquesta manera $\hat{b}|\alpha\rangle = 0$, amb \hat{b} com un operador d'anihilació sobre l'estat α . És a dir, el que tenim en relació de commutació és:

$$[\hat{b}, \hat{b}^\dagger] = [\hat{a} - \alpha, \hat{a}^\dagger - \alpha^*] = [\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1$$

Per tant, l'estat zero d'un operador desplaçat \hat{b} (*el buit*); el podem definir com $\alpha = 0_\alpha$, tal que $\hat{b}|0_\alpha\rangle = 0$. Les combinacions dels estats lineals no han de ser lineals, doncs si no ho són tindrem estats descoherents (*squeezed*), havent de definir altres estats d'anihilació i creació tal i com veurem unes línies més avall. Hem vist que els estats coherents no són més que estats de creació i anihilació del buit, o estat fonamental del buit de les \hat{a} 's i \hat{a}^\dagger 's desplaçades.

Aleshores, si avaluem el hamiltonià d'un estat coherent, ens vindrà determinat per

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2(x - x_0)^2 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2 + \frac{1}{2}m\omega^2x_0^2 - m\omega^2x_0x$$

i si el reescrivim, el hamiltonià del sistema ens quedarà reduït a

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2 - F_0x \quad (6.36)$$

D'aquesta manera, el fonamental d'aquest oscil·lador harmònic desplaçat serà $|0_\alpha\rangle$ i els estats excitats els podem anar descrivint tal que $|1_\alpha\rangle, |2_\alpha\rangle, |3_\alpha\rangle, \dots$ o en general:

$$|n_\alpha\rangle = \frac{(\hat{b}^\dagger)^n}{\sqrt{n!}} |0_\alpha\rangle \quad (6.37)$$

que es presenta de la mateixa manera que (6.14).

Ara podem avaluar que succeeix quan refredem un estat de l'oscil·lador harmònic (arribar al fonamental) i el manipulem. Si per exemple el fem més estret, el que farem és augmentar la freqüència.

Si ho fem, considerarem que el nostre hamiltonià a $t < 0$ serà:

$$H_a = \frac{p^2}{2m_a} + \frac{1}{2}m_a\omega_a^2x^2$$

tenint un estat fonamental $|0\rangle_{(a)}$ amb unes indeterminacions en la posició i el moment:

$$\begin{cases} \Delta x = \sqrt{\frac{\hbar}{2m_a\omega_a}} \\ \Delta p = \sqrt{\frac{\hbar m_a\omega_a}{2}} \end{cases}$$

si ara a $t = 0$, la freqüència del sistema varia, el nou hamiltonià serà:

$$H_b = \frac{p^2}{2m_b} + \frac{1}{2}m_b\omega_b^2x^2$$

ara, amb un nou estat fonamental $|0\rangle_{(b)}$ i amb unes indeterminacions en la posició i el moment:

$$\begin{cases} \Delta x = \sqrt{\frac{m_b\omega_b}{m_a\omega_a}} \sqrt{\frac{\hbar}{2m_b\omega_b}} \equiv e^{-\gamma} \sqrt{\frac{\hbar}{2m_b\omega_b}} \\ \Delta p = \sqrt{\frac{m_a\omega_a}{m_b\omega_b}} \sqrt{\frac{\hbar m_b\omega_b}{2}} \equiv e^{\gamma} \sqrt{\frac{\hbar m_b\omega_b}{2}} \end{cases}$$

Aleshores, en el moment de realitzar el canvi, l'operador de posició i de moment no es veu modificat i només són diferents els operadors de creació i destrucció del nostre sistema:

$$\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m_a\omega_a}} (\hat{a}^\dagger + \hat{a}) = \sqrt{\frac{\hbar}{2m_b\omega_b}} (\hat{b}^\dagger + \hat{b})$$

$$\hat{p} = i\sqrt{\frac{\hbar m_a\omega_a}{2}} (\hat{a}^\dagger - \hat{a}) = \sqrt{\frac{\hbar m_b\omega_b}{2}} (\hat{b}^\dagger - \hat{b})$$

Per tant, relacionant les igualtats, podem determinar els operadors de creació i destrucció de a i de b :

$$\begin{cases} \hat{a}^\dagger + \hat{a} = e^{\gamma} (\hat{b}^\dagger + \hat{b}) \\ \hat{a} - \hat{a}^\dagger = e^{-\gamma} (\hat{b} - \hat{b}^\dagger) \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \hat{a} = \hat{b} \cosh(\gamma) + \hat{b}^\dagger \sinh(\gamma) \\ \hat{a}^\dagger = \hat{b} \sinh(\gamma) + \hat{b}^\dagger \cosh(\gamma) \end{cases} \quad (6.38)$$

En aquest cas, si volguéssim canviar la parametrització del sistema (expressar els operadors del sistema b en funció dels de a), només hauríem de canviar el

signe del paràmetre γ , és a dir:

$$\begin{cases} \hat{b} = \hat{a} \cosh(\gamma) - \hat{a}^\dagger \sinh(\gamma) \\ \hat{b}^\dagger = -\hat{a} \sinh(\gamma) + \hat{a}^\dagger \cosh(\gamma) \end{cases} \quad (6.39)$$

Aleshores, les expressions (6.39) (6.40) són les transformacions d'estats que estan desplaçats, les quals anomenem **transformacions de BOGOLIUBOV**. En sumari, hem vist que si modifiquem les freqüències de $\omega_a \rightarrow \omega_b$, tal que $\omega_b > \omega_a$; tindrem un oscil·lador harmònic amb diferent freqüència angular i més energètic (interacció energètica més gran) i, a partir de les transformades de Bogoliubov, podem relacionar \hat{b} i \hat{b}^\dagger amb \hat{a} i \hat{a}^\dagger , que tenen les mateixes transformades que les de Lorentz⁶ i ens fan passar d'un buit a un altre (d'un estat fonamental de freqüència ω_a a un de freqüència ω_b o al revés).

Avaluem ara l'estat fonamental a $t = 0$. Aquest estat ens vindrà determinat per $\hat{a}|0\rangle_{(a)} = 0$, on si utilitzem les transformades de (6.39):

$$\left(\hat{b} \cosh(\gamma) + \hat{b}^\dagger \sinh(\gamma) \right) |0\rangle_{(a)} = 0$$

Per tant, ens interessa determinar l'estat fonamental del sistema a en funció d'una funció que depèn dels operadors de creació i destrucció de b i del seu buit corresponent, és a dir:

$$|0\rangle_{(a)} = \mathcal{G}(\hat{b}, \hat{b}^\dagger) |0\rangle_{(b)}$$

en aquest cas tenim una solució única i, com l'estat fonamental de (a) és simètric, quan canviem de γ a $-\gamma$, al ser parell, serà una variant del fonamental, presentant un conjunt de solucions parell. Així doncs, podem proposar una solució de l'estil:

$$|0\rangle_{(a)} = \mathcal{N}_\gamma e^{-f(\gamma)\hat{b}^\dagger\hat{b}} |0\rangle_{(b)} = \mathcal{N}_\gamma e^{-f(\gamma)(\hat{b}^\dagger)^2} |0\rangle_{(b)} \quad (6.40)$$

que en el conjunt de solucions parell:

$$\mathcal{N}_\gamma \left\{ \hat{b} \cosh(\gamma) + \hat{b}^\dagger \sinh(\gamma) \right\} e^{-f(\gamma)(\hat{b}^\dagger)^2} |0\rangle_{(b)} = 0$$

si avaluem els termes sumants, com ja sabem de (6.11), $\hat{b}|0\rangle_{(b)} = 0|0\rangle_{(b)}$ i utilitzant relacions de commutació, tindrem:

$$\cosh(\gamma) \left[\hat{b}, e^{-f(\gamma)(\hat{b}^\dagger)^2} \right] + \hat{b}^\dagger \sinh(\gamma) e^{-f(\gamma)(\hat{b}^\dagger)^2} |0\rangle_{(b)} = 0$$

⁶En les notes de «Mecànica Clàssica» es poden consultar les transformades de Lorentz en la part corresponent a la *Relativitat especial*.

Veiem ara com actua el commutador. Fent servir la propietat que $[B, [A, B]] = 0$, és fàcil veure que $[A, f(B)] = [A, B] f'(B)$. Si ara ho apliquem al nostre commutador:

$$\left[\hat{b}, e^{-f(\gamma)(\hat{b}^\dagger)^2} \right] = - \left[\hat{b}, \hat{b}^\dagger \right] 2\hat{b}^\dagger f(\gamma) e^{-f(\gamma)(\hat{b}^\dagger)^2}$$

per tant, el nostre estat serà:

$$(-2f(\gamma) \cosh(\gamma) + \sinh(\gamma)) \hat{b}^\dagger e^{-f(\gamma)(\hat{b}^\dagger)^2} |0\rangle_{(b)} = 0$$

Observant aquesta expressió, ens adonem que $\hat{b}^\dagger e^{-f(\gamma)(\hat{b}^\dagger)^2} \neq 0$, doncs l'operador de creació del sistema b no complirà (6.11), doncs el que farà serà pujar al següent nivell d'energia. Per tant, per a què es compleixi la igualtat, el primer terme del producte ha de ser zero:

$$-2f(\gamma) \cosh(\gamma) + \sinh(\gamma) = 0$$

Aïllant la nostra funció obtenim:

$$f(\gamma) = \frac{1}{2} \frac{\sinh(\gamma)}{\cosh(\gamma)} = \frac{1}{2} \tanh(\gamma) \quad (6.41)$$

Introduïnt (6.42) a la nostra proposta de solució (6.41); obtindrem:

$$|0\rangle_{(a)} = \mathcal{N}_\gamma e^{-\frac{1}{2} \tanh(\gamma)(\hat{b}^\dagger)^2} |0\rangle_{(b)} \quad (6.42)$$

Ara el pas més intuïtiu seria normalitzar l'estat per a determinar la nostra constant de normalització. Si ho fèssim, ens estaríem endinsant en un camí bastant complicat del què podem esquivar-lo d'una forma més elegant. El primer que hem de fer és avaluar la projecció del buit del sistema a amb el del b:

$${}_{(b)} \langle 0 | 0 \rangle_{(a)} = \mathcal{N}(\gamma) {}_{(b)} \langle 0 | e^{-\frac{1}{2} \tanh(\gamma)(\hat{b}^\dagger)^2} |0\rangle_{(a)}$$

No sabem com actua per la dreta, però al saber que $\langle 0 | \hat{a}^\dagger = 0$, podem avaluar-ho per l'esquerra expandint l'exponencial en Taylor:

$${}_{(b)} \langle 0 | 0 \rangle_{(a)} \simeq \mathcal{N}(\gamma) {}_{(b)} \langle 0 | \mathbb{I} + \left(\hat{b}^\dagger \right)^2 + \dots |0\rangle_{(a)}$$

Avaluant per l'esquerra, observem que només ens sobreviu el terme de la identitat, doncs la resta de termes seran zero. Així doncs:

$${}^{(b)}\langle 0|0\rangle_{(a)} = \mathcal{N}(\gamma)$$

Recuperant les funcions d'ona⁷, podem determinar la nostra constant de normalització:

$$\begin{aligned} {}^{(b)}\langle 0|0\rangle_{(a)} &= \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\phi_0^{(b)}(x)\right)^* \phi_0^{(a)}(x) dx = \\ &= \left(\frac{m_b\omega_b}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \left(\frac{m_b\omega_b}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2\hbar}(m_b\omega_b+m_a\omega_b)x^2} dx \end{aligned}$$

que resolent la integral gaussiana:

$${}^{(b)}\langle 0|0\rangle_{(a)} = \left(\frac{1}{2} \left\{ \sqrt{\frac{m_a\omega_a}{m_b\omega_b}} + \sqrt{\frac{m_b\omega_b}{m_a\omega_a}} \right\}\right)^{-1/2} \quad (6.43)$$

on si recordem la definició del nostre paràmetre γ i per la fórmula de Euler, ho podem reescriure com:

$$\mathcal{N}(\gamma) = \left(\frac{1}{2} \{e^\gamma + e^{-\gamma}\}\right)^{-1/2} = \frac{1}{\sqrt{\cosh(\gamma)}} \quad (6.44)$$

Finalment, el nostre estat (6.41) serà:

$$\boxed{|0\rangle_{(a)} = \frac{1}{\sqrt{\cosh(\gamma)}} e^{-\frac{1}{2} \tanh(\gamma) (\hat{b}^\dagger)^2} |0\rangle_{(b)} \equiv |0_\gamma\rangle} \quad (6.45)$$

tal que aquest estat complirà:

$$\left(\hat{b} \cosh(\gamma) + \hat{b}^\dagger \sinh(\gamma)\right) |0_\gamma\rangle = 0 \quad (6.46)$$

Aleshores, aquest estat l'anomenarem com estat «espremut» o *squeezed state*. Sense entrar en la demostració, de la mateixa forma que en els estats coherents teníem l'operador desplaçament (6.30) aquí podem definir un operador unitari $\mathcal{S}(\gamma)$, anomenat **operador de squeezing**, tal que:

$$\boxed{|0_\gamma\rangle = \mathcal{S}(\gamma) |0\rangle = e^{-\frac{\gamma}{2} ((\hat{a}_i^\dagger - \hat{a}_i^2))} |0_i\rangle} \quad (6.47)$$

⁷Capítols 4 i 5.

on observem que el terme de l'exponencial és antihermític. Per altra banda, hem presentat els operadors de creació i destrucció que actuen sobre el buit $|0_i\rangle$.

A continuació, avaluem els límits del paràmetre γ . Observem que quan aquest tendeix cap a zero, el sistema es retrobarà amb un estat de buit semblant al dels estats coherents o de Fock, recuperant la linealitat en el sistema. Així doncs, els casos que ens interessa és quan tendeix a $\pm\infty$.

- Límit $\gamma \rightarrow \infty$. Per definició tindrem que $\Delta x \rightarrow 0$, per tant, tindrem una delta en aquesta situació, tenint quelcom per l'estil de:

$$|0_\gamma\rangle \propto e^{-\frac{1}{2}\hat{a}^\dagger} |0\rangle \sim |x=0\rangle \sim \delta(x)$$

Si avaluem a l'expressió (6.46), quan $\gamma \rightarrow \infty$, tindrem que $\cosh(\gamma) \simeq \sinh(\gamma) \simeq \frac{1}{2}e^\gamma$, per tant, l'equació (6.46) tendeix a

$$(\hat{a} + \hat{a}^\dagger) |0_\gamma\rangle = 0 \Rightarrow \hat{x} |0_{\gamma \rightarrow \infty}\rangle = 0$$

per l'expressió (6.5).

- Límit $\gamma \rightarrow -\infty$. Si avaluem a l'expressió (6.46), quan $\gamma \rightarrow -\infty$, tindrem que $\cosh(\gamma) \simeq \frac{1}{2}e^{-\gamma}$ i $\sinh(\gamma) \simeq -\frac{1}{2}e^{-\gamma}$, per tant, tendirà a

$$(\hat{a} - \hat{a}^\dagger) |0_\gamma\rangle = 0 \Rightarrow \hat{p} |0_{\gamma \rightarrow -\infty}\rangle = 0 \Rightarrow |0_{-\infty}\rangle \propto |p=0\rangle$$

per l'expressió (6.6).

Aquests límits ens donen informació sobre el «soroll» del sistema espremut, doncs si reduïm Δx , ens augmentarà Δp i viceversa al llarg de la seva evolució.

Per tant, si representem en el nostre espai de fases els valors esperats de la posició i el moment per un estat coherent i un d'espremut «*squeezing*», observarem que el primer serà una «taca» a causa de les incerteses que anirà rotant a velocitat ωt amb un cercle de radi constant, mantenint la seva relació de Heisenberg constant (Figura 6.1. pàgina següent).

Per contra, en un estat espremut, les indeterminacions, com hem dit, aniran fluctuant al llarg del temps i, per exemple, si avaluem el valor esperat de la posició al llarg del temps, les fluctuacions seran màximes a un quart i tres quarts del període d'oscil·lació (Figura 6.2.).

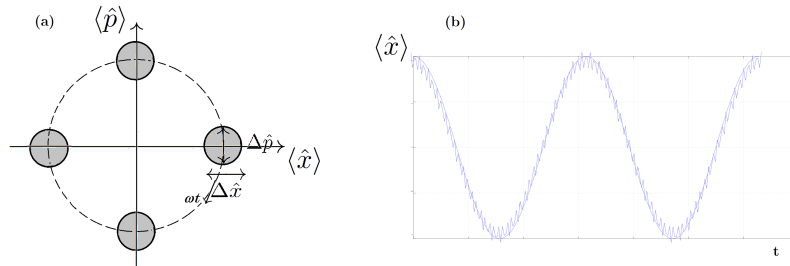


Figura 6.1: (a) Representació en l'espai de fases de l'evolució d'un estat coherent amb les seves incerteses. (b) Representació del valor esperat de la posició envers el temps amb el corresponent soroll (constant al llarg del temps).

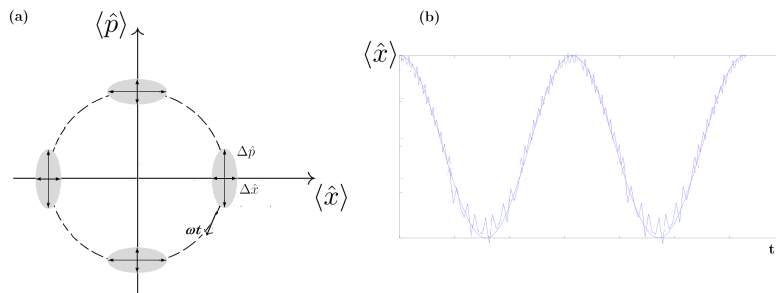


Figura 6.2: (a) Representació en l'espai de fases de l'evolució d'un estat espremut amb les seves incerteses. (b) Representació del valor esperat de la posició envers el temps amb el corresponent soroll que anirà modulant-se en el temps, essent mínim en els períodes i semi-períodes i màxim quan aquest és zero.

Capítol 7

Moment angular

En aquest capítol treballarem el moment angular total d'un sistema. Veurem que aquest està compost pel moment angular orbital i per l'spin i és el generador de rotacions del sistema. Definirem els operadors d'escala associats i la seva representació matricial juntament amb una definició més detallada del moment angular intrínsec (spín).

El moment angular total \vec{J} doncs, ens vindrà definit per la suma del moment angular orbital¹ \vec{L} i el moment angular intrínsec o spin \vec{S} :

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (7.1)$$

Llavors el moment angular orbital i l'spin actuen sobre graus de llibertat diferents i, per tant, commuten. Per fer explícit que actuen sobre espais de Hilbert diferents, sovint s'utilitza la notació

$$\vec{J} = \vec{L} \otimes \mathbb{I} + \mathbb{I} \otimes \vec{S}$$

tal i com vàrem veure en el segon capítol en notació de productes tensorials, els quals els tornarem a veure en capítols posteriors.

Per altra banda, abans d'estudiar les relacions de commutació, presentarem el concepte de rotacions en Mecànica Quàntica, doncs \vec{J} és el generador de rotacions.

¹Aquest el vam definir amb detall al Capítol 5 i, per tant, no el presentarem en aquest capítol, doncs seria repetir conceptes.

7.1 Rotacions

Les rotacions en la física clàssica² venen determinades per unes matrius (matrius de rotació) definides per:

$$\vec{v} = R\vec{w}$$

tals que pertanyen al grup $SO(3)$ i compleixen les següents propietats:

$$\begin{aligned} R^\dagger R &= RR^\dagger = \mathbb{I} \\ \det(R) &= 1 \end{aligned}$$

on per exemple, la matriu de rotació que rota al voltant de l'eix z^3 ens vindrà definida per:

$$R_z(\varphi) = \begin{pmatrix} \cos(\varphi) & -\sin(\varphi) & 0 \\ \sin(\varphi) & \cos(\varphi) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Hem comentat que aquestes matrius formen part del grup $SO(3)$ i per tant, ha de complir les següents propietats:

- Identitat: $R_{\vec{n}}(0) = \mathbb{I}_{3 \times 3}$
- Dos elements multiplicant donen un altre element del grup: $R_1 R_2 = R_3$
- Inversibilitat: $R^{-1} = R^\dagger$
- Associativitat: $R_1 (R_2 R_3) = (R_1 R_2) R_3$

Malgrat les propietats, aquesta rotació pertany a un grup no abelià, és a dir, les transformacions independents i consecutives de rotacions en diferents eixos ens presenten resultats diferents. En altres paraules, no commuten.

Si ara avaluem les rotacions quànticament, observem que

$$|\psi\rangle \rightarrow \mathcal{D}(R)|\psi\rangle \equiv |\psi\rangle_R$$

on $\mathcal{D}(R)$ és l'operador de rotacions. Presentem algunes propietats d'aquest:

- És un operador unitari,

²Les rotacions les vam treballar a la part de «Sòlid rígid i Mecànica de Fluids» de les notes de Mecànica Clàssica.

³Les matrius de rotació al voltant dels altres eixos són les següents:

$$R_x(\theta) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(\theta) & -\sin(\theta) \\ 0 & \sin(\theta) & \cos(\theta) \end{pmatrix}; \quad R_y(\phi) = \begin{pmatrix} \cos(\phi) & 0 & \sin(\phi) \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin(\phi) & 0 & \cos(\phi) \end{pmatrix}$$

- És una matriu $N \times N$, tal que N és la dimensió de l'espai de Hilbert.
- $\mathcal{D}(R)$ compleix les mateixes propietats de grup que $(R)_{3 \times 3} \in SO(3)$:
 - i) $\mathcal{D}(0) = \mathbb{I}_{N \times N}$
 - ii) $\mathcal{D}(R_1) \mathcal{D}(R_2) = \mathcal{D}(R_3)$
 - iii) $\mathcal{D}^{-1}(R) \mathcal{D}(R) = \mathbb{I}$
 - iv) $\mathcal{D}_1(\mathcal{D}_2 \mathcal{D}_3) = (\mathcal{D}_1 \mathcal{D}_2) \mathcal{D}_3$

i ens vindrà definit com

$$\mathcal{D}(R) = e^{-i\theta \vec{n} \cdot \vec{J} / \hbar} \quad (7.2)$$

on podem observar que el generador de la rotació $R(\theta, \vec{n})$ és

$$\vec{n} \cdot \vec{J} = J_n \quad (7.3)$$

és a dir, el moment angular.

Aquest operador és anàleg a l'operador que genera les traslacions $U_T(\vec{r}) = e^{-\frac{i}{\hbar} \vec{r} \cdot \vec{p}}$ i l'ordre de realitzar-lo és independent, doncs per l'expressió (5.12) veiem que la relació de commutació entre dues components del moment és zero.

Això no succeeix en les rotacions, doncs com passava clàssicament, importa l'ordre en què es realitzen i és per aquest motiu que a continuació presentarem les regles de commutació.

7.2 Relacions de commutació i base del moment angular

Podem dir que quelcom és moment angular del sistema sempre que compleixi unes relacions de commutació concretes.

La primera d'elles és la que ens presenta que l'ordre en què es realitzen les rotacions importa i ens ve representada, component a component, per:

$$[J_x, J_y] = i\hbar J_z; \quad [J_y, J_z] = i\hbar J_x; \quad [J_z, J_x] = i\hbar J_y$$

o de manera més general, si utilitzem el tensor de Levi-Civita:

$$[J_j, J_k] = i\epsilon_{jkl} \hbar J_l \quad (7.4)$$

tal i com vàrem veure pel moment angular orbital en (5.19) i com veurem més endavant pel moment angular intrínsec.

A més a més, aquests observables són hermitics $J_{x,y,z} = J_{x,y,z}^\dagger$.

Si ara definim el moment angular al quadrat com $\vec{J}^2 = \vec{J} \cdot \vec{J} = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2$. Si ara utilitzem el Postulat 2, en referència als observables hermitics, podem determinar la relació de commutació de \vec{J}^2 amb qualsevol de les components $J_{\{j,k,l\}=\{x,y,z\}}$ del moment angular⁴:

$$\left[\vec{J}^2, J_l \right] = J_j \underbrace{[J_j, J_l]}_{-i\hbar J_k} + \underbrace{[J_j, J_l]}_{-i\hbar J_k} J_j + J_k \underbrace{[J_k, J_l]}_{+i\hbar J_j} + \underbrace{[J_k, J_l]}_{+i\hbar J_j} J_k + 0 = 0$$

Per tant, de forma més compacta, ho podem expressar com:

$$\left[\vec{J}^2, \vec{n} \cdot \vec{J} \right] = 0 \quad (7.5)$$

observant que \vec{J}^2 és invariant sota rotacions.

L'expressió (7.5) ens diu que existeix una base comuna entre \vec{J}^2 i les seves components. Per tant, per conveni, escollirem que per formar la nostra base comuna utilitzarem el commutador $[\vec{J}^2, J_z] = 0$. Aleshores, existirà una base $\{|\beta, m\rangle\} \mid \langle \beta' m' | \beta, m \rangle = \delta_{\beta\beta'} \delta_{mm'}$ i

$$\begin{cases} \vec{J}^2 |\beta, m\rangle &= \hbar^2 \beta |\beta, m\rangle \\ J_z |\beta, m\rangle &= \hbar m |\beta, m\rangle \end{cases} \quad (7.6)$$

amb β i m adimensionals. Aquests valors no són del tot independents, o en altres paraules, els valors propis de J_z no són del tot independents de \vec{J}^2 . Veiem-ho:

$$\langle \beta, m | \underbrace{\vec{J}^2}_{=\beta\hbar^2} | \beta, m \rangle = \underbrace{\langle \beta, m | J_x^2 | \beta, m \rangle}_{=||J_x|\beta,m\rangle||^2 \geq 0} + \underbrace{\langle \beta, m | J_y^2 | \beta, m \rangle}_{\geq 0} + \underbrace{\langle \beta, m | J_z^2 | \beta, m \rangle}_{=m^2\hbar^2} \geq \hbar^2 m^2$$

Aleshores, obtenim que $\boxed{\beta \geq m^2}$. És a dir, que donat un β , existeixen valors màxims i mínims de m (estarà acotat). Això serà important de cares a realitzar la representació matricial del moment angular. No obstant això, primer presentarem els operadors d'escala associats al moment angular.

⁴Utilitzarem la propietat dels commutadors de $[AB, C] = A[B, C] + [A, C]B$ i que obviament $J_z [J_z, J_z] = 0$; corresponent al darrer zero abans de la igualtat.

7.3 Operadors d'escala

Aquests operadors ja els vàrem veure pel moment angular orbital i el seu significat ve a ser el mateix. En el cas del moment angular, aquests operadors venen definits com

$$\begin{cases} J_+ = J_x + iJ_y \\ J_- = J_x - iJ_y \end{cases} \quad (7.7)$$

tal que compleixen la relació

$$J_- = (J_+)^\dagger$$

i, a partir d'aquests podem redefinir les components x i y com:

$$\begin{cases} J_x = \frac{1}{2} (J_+ + J_-) \\ J_y = -\frac{i}{2} (J_+ - J_-) \end{cases} \quad (7.8)$$

A més a més, els operadors d'escala són interessants per les relacions de commutació que presenten, doncs no comparteixen base amb J_z , però sí amb \vec{J}^2 :

$$[J_z, J_\pm] = \pm \hbar J_\pm \quad (7.9)$$

$$[J_+, J_-] = 2\hbar J_z \quad (7.10)$$

$$[\vec{J}^2, J_\pm] = 0 \quad (7.11)$$

Aleshores, ara ens interessaria veure com varia $J_+ |\beta, m\rangle$ amb β i m . Farem servir la relació de commutació (7.9) i avaluarem per β i m :

- Per β ho deixa tal qual i com el teníem, doncs per (7.11) β serà propi de L_+ :

$$\vec{J}^2 J_+ |\beta, m\rangle = J_+ \vec{J}^2 |\beta, m\rangle = \hbar^2 \beta J_+ |\beta, m\rangle$$

- Per m ens caldrà pagar el peatge del commutador, doncs $[J_z, J_+] \neq 0$. Anem a avaluar-lo:

$$\begin{aligned} J_z J_+ |\beta, m\rangle &= (J_+ J_z + \hbar J_+) |\beta, m\rangle = J_+ (J_z + \hbar \mathbb{I}) |\beta, m\rangle = \\ &= \hbar(m+1) J_+ |\beta, m\rangle \end{aligned}$$

és a dir, l'estat $J_+ |\beta, m\rangle$ és propi de J_z amb valor propi $\hbar(m+1)$. A més a més, tal i com hem definit els estats $|\beta, m\rangle$, podem concloure que $J_+ |\beta, m\rangle \propto |\beta, m+1\rangle$ i, de la mateixa manera obtenim $J_- |\beta, m\rangle \propto |\beta, m-1\rangle$, el què ens indica que el valor propi de J_z disminueixi una unitat

de \hbar . En conjunt ho podem expressar com

$$J_{\pm} |\beta, m\rangle \propto |\beta, m \pm 1\rangle \quad (7.12)$$

i ja ens preocuparem en el moment idoni de la constant de normalització.

β ens limita el valor de m a partir de la restricció determinada anteriorment de $\beta^2 \geq m^2$, doncs per un β fixat, hi ha un valor màxim de $m_{m\grave{a}x} \equiv j$. Si apliquem J_+ a aquest estat màxim, hauria d'augmentar m en una unitat, però com j és el nombre màxim, limitem de manera que $J_+ |\beta, j\rangle = 0$.

Intentem determinar una relació entre j i β :

$$J_- J_+ = J_x^2 + J_y^2 + i(J_x J_y - J_x J_y) = J_x^2 + J_y^2 + i[J_x, J_y]$$

i per la relació (7.4) tenim

$$J_- J_+ = J_x^2 + J_y^2 - \hbar J_z = J^2 - J_z^2 - \hbar J_z \quad (7.13)$$

Si ara fem ús de la limitació imposada pel nombre màxim de m :

$$\begin{aligned} J_- J_+ |\beta, j\rangle &= 0 = (J^2 - J_z^2 - \hbar J_z) |\beta, j\rangle = \\ 0 &= \hbar^2 \beta - \hbar^2 j^2 - \hbar^2 j = \hbar^2 (\beta - j^2 - j) \end{aligned}$$

per tant:

$$\beta = j(j+1) \quad (7.14)$$

De la mateixa manera tenim un mínim per m que el definirem com $m_{m\grave{i}n} \equiv k$, tal que com abans limitarem fent $J_- |\beta, k\rangle = 0$ i fent ús d'aquesta limitació:

$$J_+ J_- |\beta, k\rangle = \hbar^2 (\beta - k^2 + k) = 0$$

i per tant:

$$\beta = k(1+k) \quad (7.15)$$

podent concloure que

$$\boxed{k = -j} \quad (7.16)$$

tenint que $-j \leq m \leq j$ o, en altres paraules, $2j+1$ valors de m .

Per arribar des de $-j$ a j el que farem és aplicar l'operador J_+ , doncs ens anirà sumant un $+1$ a m . Per tant, podem afirmar que $m_{m\grave{a}x} - m_{m\grave{i}n} \in \mathbb{Z}$

o, equivalentment $j - (-j) = 2j$, aleshores $j = \frac{Z}{2}$ ha de ser un semi-enter ($j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$) i tindrem

$$j = 0 \quad m = 0 \quad (7.17)$$

$$j = \frac{1}{2} \quad m = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \quad (7.18)$$

$$j = \frac{3}{2} \quad m = -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2} \quad (7.19)$$

Aleshores, farem un canvi de notació de manera que $|\beta, m\rangle \rightarrow |j, m\rangle$, tal que els nostres operadors escala, moment angular al quadrat i component z del moment angular ens vindran descrits per

$$J_{\pm} |j, m\rangle \propto |j, m \pm 1\rangle$$

$$J^2 |j, m\rangle = \hbar^2 j(j+1) |j, m\rangle$$

$$J_z |j, m\rangle = \hbar m |j, m\rangle$$

respectivament.

Ara és el moment de determinar la constant de proporcionalitat esmentada. Tenim que quan apliquem J_+ sobre un *ket* $|j, m\rangle$ el resultat és proporcional a $|j, m+1\rangle$, de manera que si

$$J_+ |j, m\rangle = \mathcal{C} |j, m+1\rangle$$

per definició tenim que

$$\mathcal{C}^2 = \|J_+ |j, m\rangle\|^2 = \langle j, m | \underbrace{J_+^\dagger}_{=J_-} J_+ |j, m\rangle = (*)$$

si introduïm la relació (7.13):

$$(*) = \hbar^2 j(j+1) - (\hbar m)^2 - \hbar^2 m = \hbar^2 (j(j+1) - m(m+1))$$

tal que

$$\mathcal{C} = \hbar [j(j+1) - m(m+1)]^{1/2} \quad (7.20)$$

i per assegurar-nos de que és correcta i consistent, es pot veure que per $m = j$ s'obté $\mathcal{C} = 0$. Anàlogament es realitzaria la deducció per a J_- , obtenint que:

$$J_+ |j, m\rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m+1)} |j, m+1\rangle \quad (7.21)$$

$$J_- |j, m\rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m-1)} |j, m-1\rangle \quad (7.22)$$

i per J_- :

$$J_- = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 1 & 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & 0 & 0 & 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \sqrt{2} & 0 & 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & 0 & \sqrt{2} & 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \sqrt{3} & 0 & 0 & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & 0 & \sqrt{4} & 0 & 0 & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (7.25)$$

on també podem veure que tenim *sub-matrius* corresponents a $j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$.

Si ara prosseguim amb J^2 , aquest operador actua en la base estudiada com:

$$\langle j', m' | J^2 | j, m \rangle = \delta_{j,j'} \delta_{m,m'} \hbar^2 j(j+1)$$

Aleshores, la matriu que representa aquest operador serà una matriu diagonal que no dependrà del valor de m que escollim i serà:

$$J^2 = \hbar^2 \begin{pmatrix} 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \dots & \dots & \dots \\ \vdots & \frac{3}{4} & 0 & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \vdots & 0 & \frac{3}{4} & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \cdot & \cdot & \cdot & 2 & 0 & \cdot & \dots \\ \cdot & \cdot & \cdot & 0 & 2 & \cdot & \dots \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (7.26)$$

7.5 Moment angular intrínsec: L'spin

L'spin ens ve definit pel moment angular intrínsec de la partícula. Aquest ens ve definit pels operadors en els tres eixos cartesianes com

$$\vec{S} = \{ \hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z \} \quad (7.27)$$

i segueix les regles de commutació següents:

$$[\vec{S}, \vec{r}] = 0 \quad (7.28)$$

$$[\hat{S}_j, \hat{S}_k] = i\hbar\epsilon_{jkl}\hat{S}_l \quad (7.29)$$

Per tant, podem definir una base $\{|s, m\rangle\}$, de la mateixa manera que hem vist a la secció anterior tal que s és un semi-enter. Així doncs, trivialment obtenim que els operadors spins⁵ ens vindran definits per

$$S^2 |s, m\rangle = \hbar^2 s(s+1) |s, m\rangle \quad (7.30)$$

$$S_z |s, m\rangle = \hbar m |s, m\rangle \quad (7.31)$$

$$S_{\pm} |s, m\rangle = \hbar\sqrt{s(s+1) - m(m \pm 1)} |s, m \pm 1\rangle \quad (7.32)$$

Aleshores, direm que una partícula té spin S quan el valor de \hat{S}^2 estigui fixat a $\hbar^2 s(s+1)$. Així doncs, es complirà que $\hat{S}^2 |\psi\rangle = \hbar |\psi\rangle$ per a tots els estats de la partícula. La component z de l'spin ens serà suficient per etiquetar els estats. A continuació, treballarem amb alguns dels primers valors de l'spin; abans però, presentem el cas trivial de l'absència de moment angular intrínsec ($S = 0$) on l'estat pertanyent a un espai d'una dimensió seria $|0, 0\rangle$.

7.5.1 Spin $1/2$

Per $s = \frac{1}{2}$ el nostre espai de Hilbert vindrà determinat pels estats següents:

$$\left\{ \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle, \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \right\} = \{|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle\} = \left\{ \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right\}$$

Aleshores, podem construir S_x , S_y , i S_z amb aquests estats, doncs són propis dels operadors. Si comencem per S_z :

$$S_z = \frac{\hbar}{2} |\uparrow\rangle \langle\uparrow| - \frac{\hbar}{2} |\downarrow\rangle \langle\downarrow| = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \sigma_z$$

⁵Definim de la mateixa manera que en el moment angular, l'operador spin al quadrat com

$$\vec{S}^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2$$

i els operadors d'escala associats amb l'spin com

$$S_{\pm} = S_x \pm iS_y \Leftrightarrow \begin{cases} S_x = \frac{1}{2}(S_+ + S_-) \\ S_y = \frac{i}{2}(S_+ - S_-) \end{cases}$$

Per altra banda, els operadors escala actuaran com:

$$S_+ |\downarrow\rangle = \hbar |\uparrow\rangle \longrightarrow S_+ = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$S_- |\uparrow\rangle = \hbar |\downarrow\rangle \longrightarrow S_- = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = S_+^\dagger$$

que ens diuen que si tenim un estat que «punxa avall» ens la farà «punxar amunt» (S_+) o al revés (S_-). Per tant, si construïm els operadors de x i y a partir dels operadors d'escala, obtenim:

$$S_x = \frac{1}{2} (S_+ + S_-) = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \sigma_x$$

$$S_y = -\frac{i}{2} (S_+ - S_-) = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \sigma_y$$

on observem que recuperem les matrius de Pauli definides a (3.21). Aquestes, únicament per $s = \frac{1}{2}$ es compleix que

$$\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = \mathbb{I}$$

i a més a més, les regles de commutació següents:

$$[\sigma_j, \sigma_k] = 2i\epsilon_{jkl}\sigma_l \quad (7.33)$$

$$\{\sigma_j, \sigma_j\} = 2\delta_{jk}\mathbb{I} \quad (7.34)$$

Ara el que podem avaluar és la component de l'spin en una direcció qualsevol \vec{n} . Aquesta, ens ve descrita per:

$$S_{\vec{n}} = \vec{n} \cdot \vec{S} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \cos(\theta) & e^{-i\varphi} \sin(\theta) \\ e^{i\varphi} \sin(\theta) & -\cos(\theta) \end{pmatrix} \quad (7.35)$$

Observem que (7.35) = (3.22) i per tant els valors propis seran els mateixos que vam trobar per aquell cas:

$$|+\rangle_{\vec{n}} = \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) e^{-i\varphi/2} \\ \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) e^{i\varphi/2} \end{pmatrix}$$

$$|-\rangle_{\vec{n}} = \begin{pmatrix} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) e^{-i\varphi/2} \\ -\cos\left(\frac{\theta}{2}\right) e^{i\varphi/2} \end{pmatrix}$$

i els valors esperats de les matrius de Pauli ens vindran determinats per:

$$\begin{aligned}\langle \sigma_x \rangle &= n_x = \sin(\theta) \cos(\varphi) \\ \langle \sigma_y \rangle &= n_y = \sin(\theta) \sin(\varphi) \\ \langle \sigma_z \rangle &= n_z = \cos(\theta)\end{aligned}$$

i avaluant aquests valors esperats podrem determinar fàcilment la direcció \vec{n} . De fet, les matrius de Pauli les podem interpretar com una rotació al voltant de θ , tal que per (7.2):

$$\mathcal{D}(R) = U_{\vec{n}}(\theta) = e^{-i\frac{\theta\vec{\sigma}\cdot\vec{n}}{2}} = e^{-i\frac{\theta\sigma_n}{2}} = \cos\left(\frac{\theta}{2}\right)\mathbb{I} - i\sigma_{\vec{n}}\sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

i en general, ens generen una rotació de π al voltant de \vec{n} :

$$\vec{\sigma}\cdot\vec{n} \equiv \sigma_{\vec{n}} = i\mathcal{D}_{\vec{n}}(\pi)$$

Aquest cas ens coincideix en l'experiment del Stern-Gerlach perquè els electrons són partícules d'spin $\frac{1}{2}$.

Podem expressar qualsevol operador hermític (observable) A com a combinació lineal de matrius de Pauli i la identitat com $A = \frac{1}{2}\sum_i d_i\sigma_i$ on $\sigma_0 = \mathbb{I}$.

Notant que $\text{tr}(\sigma_i, \sigma_j) = 2\delta_{ij}$ veiem que els coeficients reals venen donats per $d_i = \text{tr}(A\sigma_i)$. Encara resulta més útil reescriure'l com $A = \frac{1}{2}(d_0\mathbb{I} + \alpha\sigma_{\vec{n}})$ on $\alpha = \sqrt{d_1^2 + d_2^2 + d_3^2}$ i $\vec{n} = \frac{1}{\alpha(d_1, d_2, d_3)}$. Així doncs qualsevol operador hermític es essencialment una matriu de Pauli en alguna direcció concreta. Si per exemple $H = \hbar A$ és el hamiltonià d'un sistema, tindrem que la evolució temporal la podem interpretar com una rotació al llarg del eix \vec{n} que acabem de definir:

$$U_t = e^{-i\frac{H}{\hbar}t} = e^{-i\omega A t} = e^{-i\frac{d_0}{2}t} e^{-i\frac{\alpha\sigma_n}{2}t}$$

Per acabar, notem que aquestes relacions tan útils entre els estats $|\psi\rangle$ i els vectors a la esfera unitat \vec{n} (sovint anomenada esfera de Bloch⁶), i entre les operacions unitaries (grup SU(2)) i les rotacions (grup SO(3)) són vàlides més enllà de partícules de spin-1/2, és a dir, les podem fer servir per qualsevol sistema de dos nivells (anomenat *qubit* -quantum bit- al camp de la informació quàntica).

⁶La qual hem vist al capítol .

7.5.2 Spin 1

Els estats propis de S_z per a spin 1 ($S = 1$) seran $\{|1, +1\rangle, |1, 0\rangle, |1, -1\rangle\}$ que corresponen a la base en què es troba. D'aquesta manera, l'operador S_z ens ve descrit matricialment com

$$S_z = \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (7.36)$$

i amb estats propis

$$|+\rangle_z = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad |0\rangle_z = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad |-\rangle_z = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (7.37)$$

Si ara treballem amb els operadors escala, sabent que si li apliquem $\langle s', m' |$ a (7.32) obtindrem $\langle S_{\pm} \rangle_{s,m} = \hbar \sqrt{s(s+1) - m(m \pm 1)} \delta_{m,m' \pm 1}$; de manera que aquests operadors ens vindran descrits de forma matricial com:

$$S_+ = \sqrt{2}\hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (7.38)$$

$$S_- = \sqrt{2}\hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} = S_+^\dagger \quad (7.39)$$

i, a més a més, podem construir les dues coordenades que ens falten a partir d'aquests dos darrers:

Per S_x tenim:

$$S_x = \frac{1}{2}(S_+ + S_-) = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (7.40)$$

amb estats propis

$$\begin{aligned} |+\rangle_x = |1, +1\rangle_x = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}; & \quad |0\rangle_x = |1, 0\rangle_x = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix}; \\ |-\rangle_x = |1, -1\rangle_x = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (7.41)$$

i per S_y :

$$S_y = -\frac{i}{2}(S_+ - S_-) = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix} \quad (7.42)$$

i amb estats propis

$$|+\rangle_y = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ i \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}; \quad |0\rangle_y = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}; \quad |-\rangle_y = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -i \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \quad (7.43)$$

Si ara avaluem la component de l'operador moment angular intrínsec en una direcció \vec{n} genèrica, aquest operador ens vindrà determinat per

$$S_{\vec{n}} = \vec{S} \cdot \vec{n} = \hbar \begin{pmatrix} \cos(\theta) & \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-i\varphi} \sin(\theta) & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} e^{i\varphi} \sin(\theta) & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-i\varphi} \sin(\theta) \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} e^{i\varphi} \sin(\theta) & -\cos(\theta) \end{pmatrix} \quad (7.44)$$

i els seus estats propis seran:

$$\begin{aligned} |+\rangle_{\vec{n}} &= \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(1 + \cos(\theta)) e^{-i\varphi} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \sin(\theta) \\ \frac{1}{2}(1 - \cos(\theta)) e^{i\varphi} \end{pmatrix} \\ |-\rangle_{\vec{n}} &= \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(1 - \cos(\theta)) e^{-i\varphi} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} \sin(\theta) \\ \frac{1}{2}(1 + \cos(\theta)) e^{i\varphi} \end{pmatrix} \\ |0\rangle_{\vec{n}} &= \begin{pmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}} \sin(\theta) e^{-i\varphi} \\ \cos(\theta) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \sin(\theta) e^{i\varphi} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (7.45)$$

Considerem ara un estat arbitrari $|\phi\rangle = \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \\ \gamma \end{pmatrix}$ tal que $\alpha, \beta, \gamma \in \mathbb{C}$. Aquests tres paràmetres ens presenten un total de sis graus de llibertat, però el sistema en total en té quatre, doncs se li ha de restar el factor de normalització i la fase global. Així doncs, per exemple en el cas de $|+\rangle_{\vec{n}}$ tenim només dos paràmetres i, en aquest cas, no és cert que per a tot estat $|\phi\rangle \exists \vec{n}$ tal que $S_{\vec{n}} |\phi\rangle = \hbar |\phi\rangle$. Per tant, els estats en una direcció determinada són estats de dos paràmetres i per tant, no és cert que per a tot estat poguem orientar-lo a un estat propi.

A més a més, com es pot veure en aquest cas⁷ $S_{j,k,l}^2 \neq \mathbb{I}$, però per altra banda $[S_j^2, S_k^2] = [S_k^2, S_l^2] = [S_l^2, S_j^2] = 0$ i, a més a més, $[S^2, S_{j,k,l}] = 0$; aleshores la base $\{|1, m\rangle\}$ és pròpia també de S_j^2, S_k^2, S_l^2 . Això el que ens vol dir és que existeix una base comuna $\{|v_k\rangle\}_{k=1}^3$ i obtindrem el valor propi \hbar^2 i 0, amb \hbar^2 doblement degenerat, doncs l'estat 1 i -1 al quadrat són el mateix. Per tant, hem de realitzar altres preguntes per poder definir una base completa en el nostre espai de Hilbert.

Primer de tot, sabem que per a tot estat $|\phi\rangle$: $S^2|\phi\rangle = \hbar^2 s(s+1)|\phi\rangle$ i com $s = 1$ es complirà

$$S^2|v_k\rangle = (S_x^2 + S_y^2 + S_z^2)|v_k\rangle = 2\hbar^2|v_k\rangle$$

Aleshores, la suma dels estats de $S_i^2|v_k\rangle$ ens han de donar $2\hbar^2$ i per altra banda, només un S_i^2 ens donarà zero; per tant, amb dues preguntes ja en tindrem suficient. Així doncs, les tres possibilitats serien les següents:

$$\left\{ \begin{array}{l} S_x^2|v_1\rangle = \hbar^2|v_1\rangle \\ S_y^2|v_1\rangle = \hbar^2|v_1\rangle \\ S_z^2|v_1\rangle = 0|v_1\rangle \end{array} \right\}; \left\{ \begin{array}{l} S_x^2|v_2\rangle = \hbar^2|v_2\rangle \\ S_y^2|v_2\rangle = 0|v_2\rangle \\ S_z^2|v_2\rangle = \hbar^2|v_2\rangle \end{array} \right\}; \left\{ \begin{array}{l} S_x^2|v_3\rangle = 0|v_3\rangle \\ S_y^2|v_3\rangle = \hbar^2|v_3\rangle \\ S_z^2|v_3\rangle = \hbar^2|v_3\rangle \end{array} \right\}$$

doncs commuten, tenen valors propis 1 i 0 i la suma d'aquests ens dona $2\hbar^2$.

Aleshores, $|v_1\rangle$ ha de ser una combinació lineal dels valors propis de S_x^2 i el $S_z^2|v_1\rangle = 0|v_1\rangle$, per tant, només pot ser el valor propi 0 en S_z , tenint que $|0\rangle_z = |v_1\rangle$, doncs només hi ha un estat amb valor propi zero. Amb les altres combinacions tindrem que $|0\rangle_x = |v_3\rangle$ i $|0\rangle_y = |v_2\rangle$ i per tant

$$|0\rangle_z = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}; |0\rangle_x = \begin{pmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}; |0\rangle_y = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}$$

i com esperàvem, són ortogonals entre sí tenint:

$$|\phi\rangle = \sum_i \alpha_i |v_i\rangle$$

⁷Com sempre considerem $\{j, k, l\} = \{x, y, z\}$

7.5.3 Spin $\frac{3}{2}$

A continuació avaluarem molt per sobre el cas de l'spin $\frac{3}{2}$, doncs és anar següint els mateixos passos. Aleshores, com sempre, la matriu S_z , és la més fàcil de determinar sabent que

$$S_z \left| \frac{3}{2}, m \right\rangle = \hbar m \left| \frac{3}{2}, m \right\rangle$$

i, per tant:

$$S_z = \begin{pmatrix} \frac{3}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{3}{2} \end{pmatrix} \quad (7.46)$$

Si ara observem la matriu J_{\pm} , veiem que:

$$S_+ = \hbar \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (7.47)$$

i

$$S_- = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 \end{pmatrix} \quad (7.48)$$

i a partir d'aquestes dues matrius, podem construir S_x i S_y :

$$S_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 \\ \sqrt{3} & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & \sqrt{3} \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 \end{pmatrix} \quad (7.49)$$

i

$$S_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i\sqrt{3} & 0 & 0 \\ \sqrt{3}i & 0 & -2i & 0 \\ 0 & 2i & 0 & -i\sqrt{3} \\ 0 & 0 & i\sqrt{3} & 0 \end{pmatrix} \quad (7.50)$$

D'aquesta manera, podríem anar determinant els diferents operadors amb la seva forma matricial per un valor d'spin s determinat, però no ens endinsarem més, doncs seria molt repetitiu i els valors superiors als estudiats són (de moment) poc comuns.

Part V

Funcions d'ona de vàries components

En aquesta cinquena part de les notes, estudiarem les funcions d'ona i els sistemes de vàries components, on presentarem primerament les funcions d'ona spinorials, descrivint-les a partir del valor del seu spin s i jugant amb la presència de camps magnètics sobre el sistema. Dins de les funcions d'ona spinorials, treballarem amb els estats atòmics i amb l'adició de moment angular, on en els darrers definirem els coeficients de Clebsch-Gordan. En el segon capítol d'aquesta part, avaluarem els sistemes compostos, presentant les pautes i les característiques per diferenciar les partícules distingibles de les indistingibles, definint els bosons i els fermions i presentant el concepte de «*photon bouncing*» o la caixa unidimensional amb diverses partícules a l'interior. Per finalitzar amb la part de funcions d'ona i sistemes de vàries variables, presentarem les desigualtats de Bell.

Capítol 8

Funcions d'ona spinorials

En aquest capítol estudiarem les funcions d'ona spinorials o de vàries components, començant primer amb l'estudi del cas més senzill (el d'una component) per estudiar a continuació el de dues components, juntament amb els seus valors esperats, els estats atòmics i una introducció de l'addició de moment angular. Ens caldrà tenir present les sumes i els productes tensorials presentats en el Capítol 2 de les notes.

8.1 Una component $s = 0$

Com a primer cas a tractar, tenim el cas més trivial d'una sola component, corresponent a $s = 0$. Aleshores, en aquest cas el nostre estat vindrà donat per

$$|\psi\rangle = |\psi\rangle_{esp} |s = 0, m = 0\rangle$$

on el primer *ket* fa referència a la component espacial i la segona a l'espín, que en aquest cas és zero i és l'únic possible; doncs per aquest motiu es diu que només té una component.

Abans d'avaluar el cas de dues components, presentem alguns exemples d'estats amb spin zero:

- Ona plana:

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{L^3}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

- L'electró d'un àtom d'hidrogen¹:

$$\psi(\vec{r}) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \varphi)$$

8.2 Dues components: $s = 1/2$

Els estats de dues components venen determinats per *kets* que pertanyen a un espai el qual és el producte tensorial entre dos espais de Hilbert. Així doncs, el nostre estat ens vindrà determinat pel producte tensorial entre l'espai corresponent a la component espacial i a l'espai corresponent a la component de l'spin, tal que:

$$|\psi\rangle = \mathcal{H}_{esp} \otimes \mathcal{H}_{s=\frac{1}{2}} \quad (8.1)$$

i la base d'aquest espai ens vindrà donada per

$$\{|x\rangle; |\pm\rangle_z\} = \{|x\rangle \otimes |\pm\rangle_z\} = \{|x, \pm_z\rangle\}$$

i com $x \in (-\infty, +\infty)$ formarà una base contínua de dimensió infinita.

Avaluem quina forma tindrà el nostre estat:

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= \int dx (\psi_+(x) |x\rangle |+\rangle_z + \psi_-(x) |x\rangle |-\rangle_z) = \\ &= \int dx \begin{pmatrix} \psi_+(x) \\ \psi_-(x) \end{pmatrix} |x\rangle = \int dx \vec{\psi}(x) |x\rangle \end{aligned}$$

tal que $\vec{\psi}(x)$ és la **funció d'ona spinorial**.

Si definim $|\psi_\pm\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_\pm(x) |x\rangle$, podem escriure el nostre estat com

$$|\psi\rangle = |\psi_+\rangle |+\rangle_z + |\psi_-\rangle |-\rangle_z \quad (8.2)$$

Notem que $|\psi_+\rangle$ i $|\psi_-\rangle$ no han de perquè ser ortogonals. L'única relació entre aquests estats ens la determina la condició de normalització. Aleshores, sabent

¹Com bé hem comentat en altres casos, sabem que l'spin de l'electró no és zero sinó $\frac{1}{2}$, però en aquest cas s'ignora l'spin com bé veurem més endavant.

que el *bra* te la forma

$$\langle \psi | = \langle \psi_+ | \langle + |_z + \langle \psi_- | \langle - |_z$$

i que $\{\langle \pm |_z\}$ si que és una base ortonormal, trobem²:

$$\langle \psi | \psi \rangle = \langle \psi_+ | \psi_+ \rangle \langle \psi_- | \psi_- \rangle = \int \left(|\psi_+(x)|^2 + |\psi_-(x)|^2 \right) dx = 1$$

Aleshores, de la mateixa manera podem fer el solapament entre dos estats arbitraris:

$$\begin{aligned} \langle \phi | \psi \rangle &= (\langle \phi_+ | \langle + |_z + \langle \phi_- | \langle - |_z) (|\psi_+ \rangle | + \rangle_z + |\psi_- \rangle | - \rangle_z) = \\ &= \langle \phi_+ | \psi_+ \rangle (\langle + | + \rangle)_z + \langle \phi_+ | \psi_- \rangle (\langle + | - \rangle)_z + \\ &+ \langle \phi_- | \psi_+ \rangle (\langle - | + \rangle)_z + \langle \phi_- | \psi_- \rangle (\langle - | - \rangle)_z = \\ &= \int \phi_+^*(x) \psi_+(x) dx + \int \phi_-^*(x) \psi_-(x) dx = \\ &= \int \vec{\phi}^*(x) \cdot \vec{\psi}(x) dx \end{aligned}$$

o si ho presentem en tres dimensions:

$$\langle \phi | \psi \rangle = \int \vec{\phi}^*(\vec{r}) \cdot \vec{\psi}(\vec{r}) d^3r \tag{8.3}$$

Si mesurem \hat{x} i \hat{S}_z ³, la probabilitat de trobar la partícula en una posició x amb un spin \pm serà:

$$\begin{aligned} Pr(x, \pm) &= |\langle x, \pm | \psi \rangle|^2 = |(\langle x | \langle \pm |_z) | \psi \rangle|^2 = \\ &= |\langle x | \psi_+ \rangle \langle + | + \rangle + \langle x | \psi_- \rangle \langle - | - \rangle|^2 = \\ &= |\psi_{\pm}(x)|^2 \end{aligned}$$

²Quan tenim dos vectors $|w\rangle$ i $|w'\rangle$ i volem fer el *braket* entre aquests dos, hem de tenir en compte com actuen entre ells. Si aquests vectors són de la forma:

$$|w\rangle = |u\rangle |v\rangle$$

$$|w'\rangle = |u'\rangle |v'\rangle \rightarrow \langle w' | = \langle u' | \langle v' |$$

tal que $u, u' \in \mathcal{H}_1$ i $v, v' \in \mathcal{H}_2$, llavors:

$$\langle w' | w \rangle = (\langle u' | \langle v' |) |u\rangle |v\rangle = \langle u' | u \rangle \langle v' | v \rangle$$

i per tant, cada vector «es parla» amb el vector que pertany al seu mateix espai.

³Recordem que aquests dos operadors commuten, equació (7.28).

Si ara ens interessa avaluar el valor del seu spin:

$$Pr(\pm) = \int Pr(x, \pm) dx = \int |\psi_{\pm}(x)|^2 dx$$

i es compleix que

$$\begin{aligned} Pr(+) + Pr(-) &= 1 = \int |\psi_+(x)|^2 + |\psi_-(x)|^2 dx = \\ &= \int \vec{\psi}^*(x) \vec{\psi}(x) dx = 1 \end{aligned}$$

i hem de tenir en compte que ψ_{\pm} no estan normalitzats, però per altra banda $\vec{\psi}(x)$ sí que ho està.

Per a determinar el valor de l'spin, ho podríem haver fet amb altres variables com per exemple el moment lineal, és a dir, en canvi d'integrar sobre totes les x , integrem sobre totes les $p = \hbar k$:

$$Pr(\pm) = \int Pr(k, \pm) dk$$

Si ara el que volem avaluar és la probabilitat de trobar una partícula en una posició, aleshores:

$$Pr(x) = Pr(x, +) + Pr(x, -) = |\psi_+(x)|^2 + |\psi_-(x)|^2$$

i s'ha de complir que

$$\int Pr(x) dx = 1$$

A més a més, es compleix que si avaluem la probabilitat de trobar-nos en una posició x a qualsevol direcció, aquesta serà la mateixa:

$$Pr(x) = Pr(x, \vec{n}) + Pr(x, -\vec{n})$$

8.3 Valors esperats d'un observable d'spin

A continuació, avaluarem els valors esperats pels observables relacionats amb l'spin. Si definim la matriu d'spin K en la base $\{|+\rangle, |-\rangle\}$, tenim que

$$K = \begin{pmatrix} k_{11} & k_{12} \\ k_{21} & k_{22} \end{pmatrix} \quad (8.4)$$

amb $k_{11} = \langle +|K|+\rangle$; $k_{12} = \langle +|K|-\rangle$; $k_{21} = \langle -|K|+\rangle$; $k_{22} = \langle -|K|-\rangle$.

Aleshores, el valor esperat d'aquesta matriu serà⁴:

$$\begin{aligned} k_{11} &= \langle \phi|K^{(spin)}|\phi\rangle = \langle \phi|\mathbb{I} \otimes K|\phi\rangle = \\ &= (\langle \phi_+|\langle +| + \langle \phi_-|\langle -|)(\mathbb{I} \otimes K)(|\phi_+\rangle|+\rangle + |\phi_-\rangle|-\rangle) = \\ &= \langle \phi_+|\phi_+\rangle \langle +|K|+\rangle + \langle \phi_+|\phi_-\rangle \langle +|K|-\rangle + \\ &+ \langle \phi_-|\phi_+\rangle \langle -|K|+\rangle + \langle \phi_-|\phi_-\rangle \langle -|K|-\rangle = \\ &= \int dx \phi_i^*(x) K_{ij} \phi_j(x) = \int \vec{\phi}^\dagger(x) K \vec{\phi}(x) dx \end{aligned}$$

o en tres dimensions:

$$\langle \phi|K|\phi\rangle = \int \vec{\phi}^\dagger(\vec{r}) \cdot K \cdot \vec{\phi}(\vec{r}) d^3r \quad (8.5)$$

Si ara per exemple avaluem el valor esperat de l'spin a l'eix z :

$$\begin{aligned} \langle \phi|S_z|\phi\rangle &= \int \phi^\dagger(\vec{r}) \cdot S_z \cdot \phi(\vec{r}) d^3r = \int \phi^\dagger(\vec{r}) \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \phi(\vec{r}) d^3r = \\ &= \frac{\hbar}{2} \int (|\phi_+(\vec{r})|^2 - |\phi_-(\vec{r})|^2) d^3r = \frac{\hbar}{2} (Pr(+)) - Pr(-) \end{aligned}$$

gràcies a les relacions de probabilitat que hem vist una mica més amunt.

Un altre exemple seria si ens donen $\vec{\psi}(x) = \begin{pmatrix} \psi_+(x) \\ \psi_-(x) \end{pmatrix}$, determinar la probabilitat de mesurar l'spin en l'eix x (σ_x) i obtenir $+1$. Si fem $\langle +|\psi\rangle_x = (\langle +|_x)(|\psi_+\rangle|+\rangle_z + |\psi_-\rangle|-\rangle_z) = |\psi_+\rangle \langle +_x|+\rangle_z + |\psi_-\rangle \langle +_x|-\rangle_z = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\psi_+\rangle + |\psi_-\rangle) \in \mathcal{H}_{esp}$ ⁵. Però això no és el que volíem.

⁴On utilitzem que $\mathbb{I} = \int dx |x\rangle \langle x|$

⁵En la darrera igualtat hem utilitzat que

$$\langle +|_x = \frac{1}{\sqrt{2}} (\langle +|_z + \langle -|_z)$$

Per a determinar aquesta probabilitat hem de fer $Pr(+)_x = \|\langle +|\psi\rangle\|^2$ i dels postulats sabem que si $A = \sum a_i P_i$, tenim:

$$Pr(a_i) = \text{tr}(|\psi\rangle\langle\psi| P_i)$$

Així doncs, l'estat post-mesura amb el què obtenim a_i ens vindrà determinat per $\frac{P_i|\psi\rangle}{\|P_i|\psi\rangle\|}$ on hem utilitzat projectors.

Per tant, si continuem en el nostre cas de σ_x :

$$\sigma_x = P_{+1} - P_{-1} = |+\rangle_x \langle +|_x - |-\rangle_x \langle -|_x$$

amb $P_{+1} = \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 \begin{pmatrix} 1 & \\ & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ & \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$. Aleshores:

$$Pr(+)_x = \text{tr}(\mathbb{I} \otimes P_{+1} |\psi\rangle\langle\psi|) = \frac{1}{2} \int \vec{\psi}^*(x) \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \vec{\psi}(x)$$

Per altra banda, no sempre és possible parlar de l'estat d'spin independentment de la posició, doncs existeix un estat $|\psi\rangle$ tal que $|\psi\rangle \neq |\phi\rangle |\vec{S}\rangle$; com per exemple:

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |x_0\rangle |\uparrow\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |x_1\rangle |\downarrow\rangle$$

on tindrem que l'spin i la posició estan entrelaçats.

Així doncs, en general, cada sistema anirà al seu aire dins el seu espai, però de vegades ens trobarem amb sistemes entrelaçats. Veiem alguns exemples i estudiem l'evolució d'aquests estats spinorials sota diferents hamiltonians:

1. Partícula lliure d'spin $1/2$:

El hamiltonià d'aquesta partícula ens vindrà determinat per:

$$H = \frac{p^2}{2m} \otimes \mathbb{I}$$

i els estats propis tindran la forma:

$$|\psi\rangle = |p\rangle |\vec{S}\rangle = |p\rangle (\alpha |\uparrow\rangle + \beta |\downarrow\rangle)$$

o de la mateixa manera

$$|\psi(0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\frac{px}{\hbar}} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}$$

Si realitzem l'evolució temporal d'aquest estat, obtindrem:

$$|\psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i\frac{p^2}{2m\hbar}t} e^{i\frac{px}{\hbar}} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}$$

2. Partícula d'spin $1/2$ en un camp magnètic uniforme \vec{B} :

El hamiltonià de la partícula ens vindrà determinat per

$$H = \frac{p^2}{2m} - \vec{\mu}\vec{B}$$

Si considerem que el camp magnètic va en la direcció de l'eix z : $\vec{B} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$, el hamiltonià ens vindrà determinat per:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 \otimes \mathbb{I} + \mathbb{I} \otimes \omega S_z$$

definint $\omega \equiv \frac{eB}{m}$.

Observem que les dues parts commuten, tenint la part cinètica i la part d'spin. Per tant, podrem estudiar els sistemes per separat.

Si estudiem els estats estacionaris, tindrem que aquests vindran determinats per:

$$|\Psi\rangle = |p\rangle |\pm\rangle_z$$

amb valors propis

$$E_{\pm}(p) = \frac{p^2}{2m} \pm \frac{\hbar}{2}\omega$$

Si ara estudiem la seva evolució, a l'instant $t = 0$:

$$|\Psi(0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\frac{px}{\hbar}} \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) e^{-i\frac{\varphi}{2}} \\ \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) e^{i\frac{\varphi}{2}} \end{pmatrix} = |p\rangle |\vec{n}\rangle$$

que serà propi del moment lineal però no d'una direcció arbitrària \vec{n} . Per

tant, per ser propi del sistema i evolucionar⁶ haurem d'afegir una fase lineal (ωt) i una global ($e^{-i\frac{p^2}{2m\hbar}t}$):

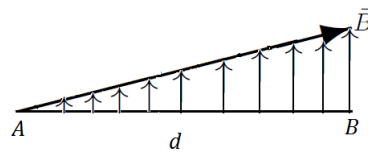
$$|\Psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i\frac{p^2}{2m\hbar}t} e^{i\frac{px}{\hbar}} \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) e^{-i\left(\frac{\varphi}{2} + \omega t\right)} \\ \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) e^{i\left(\frac{\varphi}{2} + \omega t\right)} \end{pmatrix} = |\phi(t)\rangle |n(t)\rangle$$

3. Partícula d'spin $1/2$ en un camp magnètic no uniforme:

Considerem ara que el camp magnètic no és uniforme i malgrat segueixi punxant en la direcció z , depengui de la variable x :

$$\vec{B} = (B_0 + \alpha x) \hat{z}$$

Considerem que la partícula l'avaluem des d'un punt A fins a un B, separats a una distància d i on el camp magnètic de B s'intensifica respecte al punt A:



Aleshores, el nostre estat en cada punt serà

$$\begin{cases} |\phi_A\rangle \sim e^{-\frac{x^2}{4\sigma_x^2}} \\ |\phi_B\rangle \sim e^{-\frac{(x-d)^2}{4\sigma_x^2}} \end{cases} \Rightarrow \langle \phi_A | \phi_B \rangle \sim 0$$

A més a més, per simplificar el problema, negligirem el terme cinètic i només ens fixarem amb el camp magnètic. Per tant, el hamiltonià del sistema ens vindrà determinat per:

$$\hat{H} = - \int dx \vec{B}(x) \vec{\mu} = - \int dx B(x) |x\rangle \langle x| \otimes \mu_z = - \int dx \omega(x) |x\rangle \langle x| \otimes S_z$$

Aleshores, $\omega(x) = \frac{e}{m} B(x)$ només es «parlarà» amb les posicions i S_z amb

⁶Si apliquem l'operador d'evolució sobre aquests estats:

$$e^{i\frac{Ht}{\hbar}} |p\rangle |\vec{n}\rangle = \left[\left(e^{i\frac{p^2}{2m}t} |p\rangle \right) \right] e^{i\omega S_z t} |\vec{n}\rangle$$

i ho podem fer perquè commuta.

l'spin. Així doncs el hamiltonià quedarà:

$$\hat{H} = - \int dx B(x) |x\rangle \langle x| \otimes \frac{e\hbar}{2m} \sigma_z = - \int dx \frac{\hbar\omega(x)}{2} |x\rangle \langle x| \otimes \sigma_z$$

Si avaluem els estats propis del sistema, al ser ja diagonal tindrem que

$$|\phi\rangle = |x\rangle |\pm\rangle_z$$

amb valors propis

$$E_{\pm}(x) = \pm \frac{\hbar}{2} \omega(x)$$

Per altra banda, si el camp varia poc en $x \pm \sigma_x$, tindrem que l'espai de Hilbert amb quatre estats ($|\phi_A\rangle |\pm\rangle; |\phi_B\rangle |\pm\rangle$) són estacionaris i ens presentaran quatre autovalors: $E_A^{\pm} = \pm \frac{\hbar}{2} \omega_A$ i $E_B^{\pm} = \pm \frac{\hbar}{2} \omega_B$.

A continuació estudiarem la dinàmica del sistema. Si per concretar, realitzem el cas particular de que en el punt A tenim un camp magnètic de $B(x) = B_0$ i en el punt B, $B(x) = 2B_0$; tindrem que $\omega_A \equiv \omega$ i $\omega_B \equiv 2\omega$. D'aquesta manera, tindrem els quatre valors propis següents $E_A^{\pm} = \pm \frac{\hbar}{2} \omega$ i $E_B^{\pm} = \pm \hbar\omega$ i, aleshores:

(a) Si tenim l'estat

$$|\phi(0)\rangle = (|\phi_A\rangle + |\phi_B\rangle) |+\rangle_z$$

i la seva evolució temporal vindrà determinada per:

$$|\phi(t)\rangle = (e^{-i\frac{\omega}{2}t} |\phi_A\rangle + e^{-i\omega t} |\phi_B\rangle) |+\rangle_z = |\Phi(t)\rangle |+\rangle_z$$

que com podem observar la part de la posició i la de l'spin són separables.

(b) Si tenim l'estat

$$|\phi(0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\phi_A\rangle + |\phi_B\rangle) |+\rangle_x$$

i la seva evolució temporal vindrà determinada per:

$$|\phi(t)\rangle = \frac{1}{2} (e^{-i\frac{\omega}{2}t} |\phi_A\rangle |+\rangle_z + e^{i\frac{\omega}{2}t} |\phi_A\rangle |-\rangle_z + e^{-i\omega t} |\phi_B\rangle |+\rangle_z + e^{i\omega t} |\phi_B\rangle |-\rangle_z)$$

Aquesta expressió en general no serà de la forma $|\Phi(t)\rangle |\vec{n}(t)\rangle$ (és a

dir, d'spin separable); però podem agafar un exemple de temps concret, tal que si $t^* = \frac{\pi}{\omega}$, tindrem que l'evolució temporal se'ns transformarà com

$$\begin{aligned} |\phi(t)\rangle &= \frac{1}{2} (|\phi_A\rangle (-i|+\rangle_z + i|-\rangle_z) + |\phi_B\rangle (-|+\rangle_z - |-\rangle_z)) = \\ &= -\frac{1}{\sqrt{2}} (i|\phi_A\rangle |-\rangle_x - |\phi_B\rangle |+\rangle_x) \end{aligned}$$

Observem que com l'spin no és separable, no podem determinar amb probabilitat 1 l'estat de la partícula, doncs el sistema està entrelaçat: $\mathcal{P}_{+\vec{n}} = \frac{1}{2}$ per a tot \vec{n} . Per tant, tindrem **ENTRELLAÇAMENT: CONEIXEMENT GLOBAL PERÒ IGNORÀNCIA LOCAL**.

8.4 Estats atòmics

En aquesta secció tornarem a recordar els estats atòmics, presentats en el Capítol 5 i amb els que vam treballar l'àtom d'hidrogen. Per tant, si considerem que tenim un estat atòmic de dues components⁷:

$$\begin{aligned} |\Psi\rangle &= \sqrt{\frac{2}{3}}\psi_{210}(r) \otimes |\uparrow\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}}\psi_{211}(r) \otimes |\downarrow\rangle = \\ &= \sqrt{\frac{2}{3}}\psi_{210}(r) \otimes \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \sqrt{\frac{1}{3}}\psi_{211}(r) \otimes \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \\ &= \boxed{\vec{\Psi}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} \sqrt{2}\psi_{210}(\vec{r}) \\ \psi_{211}(\vec{r}) \end{pmatrix}} \end{aligned} \quad (8.6)$$

Aleshores, podem determinar amb seguretat l'energia i L^2 doncs és propi d'aquests dos paràmetres. Pel que fa a l'energia, ens descriu un estat estacionari de l'àtom d'hidrogen i té un valor propi corresponent a $n = 2$ i per tant, serà $-\frac{1}{4}R_y$. Pel que fa al moment angular orbital al quadrat, serà propi d'aquest amb valor propi corresponent a $l = 1$, és a dir $\hbar^2 l(l+1) = 2\hbar^2$.

Si ara avaluem la component z del moment angular total, observarem que també és propi d'aquest:

$$\begin{aligned} J_z |j, m\rangle &= (L_z + S_z) |l, m_l\rangle |s, m_s\rangle = (L_z |l, m_l\rangle) |s, m_s\rangle + |l, m_l\rangle (S_z |s, m_s\rangle) = \\ &= \hbar(m_l + m_s) |l, m_l\rangle |s, m_s\rangle \end{aligned}$$

⁷En què està format per les funcions d'ona $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$,

Si considerem la primera funció d'ona:

$$\psi_{210} \Rightarrow \begin{cases} m_l = 0 \\ m_s = \frac{1}{2} \end{cases} \Rightarrow J_z |j, m\rangle = \frac{\hbar}{2}$$

i per la segona:

$$\psi_{211} \Rightarrow \begin{cases} m_l = 1 \\ m_s = -\frac{1}{2} \end{cases} \Rightarrow J_z |j, m\rangle = \frac{\hbar}{2}$$

Aleshores, el nostre estat serà propi de J_z amb valor propi $\frac{\hbar}{2}$.

Per contra, aquest estat no serà propi ni de L_z ni de S_z .

Finalment, podem estudiar el comportament amb el moment angular al quadrat. Amb aquest operador si que és propi i amb valor propi corresponent a $j = l + s = 1 + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$ i per tant, el valor propi serà $\hbar^2 j(j+1) = \frac{15}{4}\hbar^2$.

En general, no és cert que el mòdul al quadrat del moment angular vingui donat per la suma de la part orbital i la intrínseca. Com veurem més endavant, en general si mesurem J^2 sobre una partícula amb l (L^2) i s (S^2) ben definits, els valors possibles donats per $j = |l - s|, |l - s| + 1, \dots, l + s$.

En el cas que tractem, podem veure que $j = l + s$, doncs $|\Psi\rangle$ es pot obtenir de l'estat $|l, m_l = l\rangle |s, m_s = 1/2\rangle$, mitjançant l'acció de l'operador escala, doncs $|\Psi\rangle \propto J_- |l, m_l = l\rangle |s, m_s = 1/2\rangle$. Si recordem l'expressió (7.13) (que ens relacionava els operadors moment angular al quadrat, el producte dels d'escala i la component z), és immediat veure que $|l, m_l = l\rangle |s, m_s = 1/2\rangle$ té moment angular màxim $j = l + s$ (els dos moments angulars tenen tercera component màxima, en altres paraules, punxen amunt paral·lels).

8.5 Addició de moment angular

En aquesta darrera secció parlarem de l'addició del moment angular. Com hem vist en els estats atòmics, tenen una base local tal que $\{|l, m_l\rangle |s, m_s\rangle\}$ doncs el moment angular ens venia descrit per l'expressió (7.1) corresponent a la suma del moment angular orbital i l'spin. Per tant, el nostre estat ens vindrà descrit per:

$$|\psi\rangle = \sum c_{l, m_l, s, m_s} |l, m_l\rangle |s, m_s\rangle \quad (8.7)$$

i com hem dit també, els valors que pot pendre j venen fixats pels valors de la suma de $m_l^{màx}$ i $m_s^{màx}$, és a dir $j_{màx} = M_{màx} = m_l^{màx} + m_s^{màx} = l + s$.

Aleshores, aquí el que estem fent és construir un moment angular a partir de la composició de dos sistemes amb un moment angular propi corresponent J_n (orbital i intrínsec) amb $n = 1, 2$. Aleshores, les regles de commutació que segueixen són:

$$[J_{nj}, J_{nk}] = i\hbar\epsilon_{jkl}J_{nl} \quad (8.8)$$

$$[J_{ni}, \vec{J}_n^2] = 0 \quad (8.9)$$

i si assumim que els dos sistemes són independents entre ells (base local), tindrem que:

$$[J_{1j}, J_{2k}] = 0; \quad j, k = x, y, z$$

i a més a més tindrem aquestes dues regles més de commutació:

$$[\vec{J}_n^2, J_z] = 0; \quad [\vec{J}_n^2, \vec{J}^2] = 0 \quad (8.10)$$

però el moment angular al quadrat no commuta amb les components en addició:

$$[\vec{J}^2, J_{ni}] \neq 0 \quad (8.11)$$

Si ara continuem amb l'estudi de (8.7), sabem que en general:

$$|j, M\rangle = \sum c_{l, m_l, s, m_s} |l, m_l\rangle |s, m_s\rangle$$

i m_l i m_s només seran diferents de zero els termes on es compleixi $M = m_l + m_s$.

Per tant, en el nostre cas tindrem:

$$|j_{m\dot{a}x}, M = j_{m\dot{a}x}\rangle = |l, m_l = l\rangle |s, m_s = s\rangle \Rightarrow |j_{m\dot{a}x}, j_{m\dot{a}x}\rangle = |l, l\rangle |s, s\rangle$$

Anem a generar un nou estat amb $j_{m\dot{a}x}$ fixada, però tenint ara $M - 1$:

$$|j_{m\dot{a}x}, M - 1\rangle = \sum c_{l, m_l, s, m_s} |l, m_l\rangle |s, m_s\rangle + \sum c_{l, m'_l, s, m'_s} |l, m'_l\rangle |s, m'_s\rangle$$

on només tindrem el cas de $l - 1 = m_l$ i $m_s = s$ o bé $m_l = l$ i $m_s = s - 1$ i, per tant:

$$|j_{m\dot{a}x}, M - 1\rangle = \sum c_{l, m_l, s, m_s} |l, l - 1\rangle |s, s\rangle + \sum c_{l, m_l, s, m_s} |l, l\rangle |s, s - 1\rangle$$

en altres paraules, al terme $|j_{m\grave{a}x}, j_{m\grave{a}x}\rangle$ li hem aplicat l'operador $J_- = L_- + S_-$. Si ho fem formalment, obtenim:

$$\begin{aligned} \hbar\sqrt{j(j+1) - j(j-1)}|j, j-1\rangle &= (L_-|l, l\rangle)|s, s\rangle + |l, l\rangle(S_-|s, s\rangle) = \\ &= \hbar\sqrt{2j}|j, j-1\rangle = \hbar\left(\sqrt{2l}|l, l-1\rangle|s, s\rangle + |l, l\rangle\sqrt{2s}|s, s-1\rangle\right) \end{aligned}$$

o d'una manera més elegant seria fer $|j, j-1\rangle = \frac{1}{\hbar\sqrt{2j}}J_-|j, j\rangle$ i tenint en compte que $j = l + s$:

$$|j, j-1\rangle = \sqrt{\frac{l}{l+s}}|l, l-1\rangle|s, s\rangle + \sqrt{\frac{s}{l+s}}|l, l\rangle|s, s-1\rangle \quad (8.12)$$

La j no la tenim fixada al ser $l + s$, sinó que podrà prendre valors tal que $j \equiv |l-s|, \dots, l+s$ i les $M \equiv -j, \dots, j$.

Si ara volem avaluar el següent, aquest no podrà ser $|j-1, j\rangle$ doncs per definició de M i de j seria incoherent. Per tant, el següent serà:

$$|j-1, j-1\rangle = \mathcal{A}|l, l-1\rangle|s, s\rangle + \mathcal{B}|l, l\rangle|s, s-1\rangle$$

Aleshores, per a determinar aquests coeficients, partirem de que no pot haver-hi un j' tal que $|j', j-1\rangle$, doncs l'espai de Hilbert que ens generarà no és possible o serà la mateixa que l'anterior, doncs la base serà:

$$\{|l, l-1\rangle|s, s\rangle, |l, l\rangle|s, s-1\rangle\} \equiv \{|j, j-1\rangle, |j-1, j-1\rangle\}$$

on hem utilitzat que $|j, j\rangle = |l, l\rangle|s, s\rangle$ i per tant $\langle j, j-1|j-1\rangle = 0$. Aleshores, han de ser ortogonals i trivialment obtenim

$$\mathcal{A} = \sqrt{\frac{s}{l+s}}; \quad \mathcal{B} = -\sqrt{\frac{l}{l+s}}$$

on podem afegir una fase global $e^{i\varphi}$ (anomenada fase de Clebsch).

Finalment, podem extrapolar les deduccions per construir una base tal que:

$$|j, M\rangle = \sum_{m_l=-l}^l \sum_{m_s=-s}^s \mathcal{C}(j, M, l, m_l, s, m_s)|l, m_l\rangle|s, m_s\rangle \quad (8.13)$$

on definim $\mathcal{C} \equiv \mathcal{C}(j, M, l, m_l, s, m_s)$ com els COEFICIENTS DE CLEBSCH-GORDAN i que els tractarem a continuació.

8.5.1 Coeficients de Clebsch-Gordan

Els coeficients de Clebsch-Gordan ens venen determinats pel *braket*:

$$\langle m_1, m_2 | jm \rangle$$

on en el cas de moment angular orbital i spin tindrem $m_1 = m_l$, $m_2 = m_s$.

Per calcular aquests coeficients, hem de tenir en compte dues coses:

- Si $m \neq m_1 + m_2$, aleshores $\langle m_1, m_2 | jm \rangle = 0$. Això ho podem demostrar de la manera següent:

$$\langle m_1, m_2 | J_z - J_z^{(1)} - J_z^{(2)} | jm \rangle = 0$$

$$\Rightarrow (m - m_1 - m_2) \langle m_1, m_2 | jm \rangle = 0$$

i, evidentment si $m = m_1 + m_2$, llavors s'ha de complir que $\langle m_1, m_2 | jm \rangle = 0$.

- El coeficient s'anul·larà fora del límit $|j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2$ ⁸. Si la demostrem:

$$\begin{aligned} (2j_1 + 1)(2j_2 + 1) &= \dim(\mathcal{H}^{j_1} \otimes \mathcal{H}^{j_2}) = \dim \mathcal{H}^{j_1+j_2} + \dim \mathcal{H}^{j_1+j_2-1} + \dots + \dim \mathcal{H}^{|j_1-j_2|} = \\ &= \sum_{j=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} (2j+1) = \frac{1}{2} [(2(j_1-j_2)+1) + (2(j_1+j_2)+1)] (2j_2+1) = \\ &= (2j_1+1)(2j_2+1) \end{aligned}$$

Primer de tot, sabem que hi han estats que són equivalents en ambdues bases:

$$|m_1 = j_1, m_2 = j_2\rangle = |J = j_1 + j_2, m = m_1 + m_2 = j_1 + j_2\rangle$$

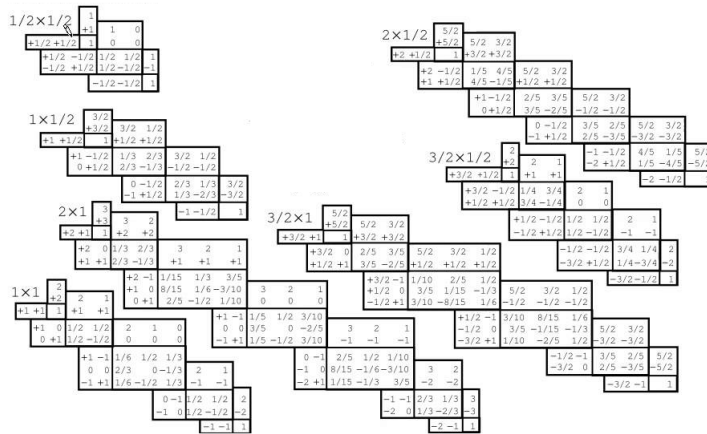
i això és un punt de partida per calcular aquests coeficients, doncs aquest és l'estat amb el moment angular màxim, tal i com hem vist; però també ho podríem haver fet partint del mínim.

Per altra banda, aquests coeficients es prenen reals per convenció i formen una matriu unitària. Per tant:

$$\langle m_1, m_2 | jm \rangle = \langle jm | m_1, m_2 \rangle$$

⁸Recordem que en el nostre cas de moment angular orbital i intrínsec tenim que $j_1 = l$; $j_2 = s$

Notació	J J ...	
	M M ...	
m_1 m_2		:
m_1 m_2		
\vdots \vdots		
	Coefficients	



Taula 8.1: Alguns coeficients de Clebsch-Gordan, seguint la notació indicada. S'ha de tenir en compte que les arrels quadrades s'han de tenir en compte sobre cada coeficient, doncs per exemple, quan veiem $-8/15$, hem de llegir $-\sqrt{\frac{8}{15}}$. Aquesta Taula està adaptada i escanejada de © Springer-Verlag, 2000, pàgina 208

i com una matriu unitària és ortogonal, ha de complir:

$$\sum_j \sum_m \langle m_1, m_2 | jm \rangle \langle m'_1, m'_2 | jm \rangle = \delta_{m_1, m'_1} \delta_{m_2, m'_2}$$

o be en la base de m_1 i m_2 :

$$\sum_j \sum_m \langle jm | m_1, m_2 \rangle \langle j'm' | m_1, m_2 \rangle = \delta_{j,j'} \delta_{m,m'}$$

Una altra convenció ens indica quins d'aquests coeficients són positius:

$$C(j_1, j_2, J; j_1, J - j_1, J) > 0$$

és a dir, si $j_1 = m_1$ i $J - j_1 = m_2$, aleshores aquest coeficient serà positiu.

Per acabar, presentem una taula amb alguns dels valors d'aquests coeficients, tot i que es poden trobar tabulats en llibres com el Mandl o el Ballantines.

Capítol 9

Sistemes compostos

En aquest capítol tractarem els sistemes compostos per més d'una partícula treballant primerament amb una definició conceptual de dues partícules qualssevol per després discriminar entre partícules distingibles i indistingibles. Parlarem del *photon bunching* (Mirall semi-transparent) i del cas de la caixa unidimensional amb vàries partícules i el finalitzarem presentant les desigualtats o teorema de Bell.

Suposem que tenim un sistema amb dues partícules que no interaccionen entre elles, a les quals les anomenarem partícula 1 i partícula 2. Aleshores, l'estat de la partícula 1 ve determinat per combinacions lineals d'elements d'una base $\{|a_i\rangle\}$ pròpia d'un observable A i pertanyent a un espai de Hilbert \mathcal{H}_1 i per altra banda, la partícula 2 tindrà un estat definit pels elements d'una base $\{|b_i\rangle\}$ pròpia d'un observable B i pertanyent a un espai de Hilbert \mathcal{H}_2 . Per tant, el nostre sistema vindrà determinat per un estat $|\psi\rangle$ tal que $|\psi\rangle \in \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$.

Prepararem el sistema 1 mesurant l'observable A , obtenint a_1 , per tant, el nostre sistema 1 vindrà descrit per $|a_1\rangle$. Seguidament farem el mateix pel sistema 2, observant B i obtenint l'estat $|b_1\rangle$. En aquest cas, el nostre sistema vindrà descrit per:

$$|\psi\rangle = |a_1\rangle \otimes |b_1\rangle = |a_1\rangle |b_1\rangle \quad (9.1)$$

D'aquesta manera, l'estat del sistema serà propi de $A^{(1)}$:

$$A^{(1)} |\psi\rangle = A \otimes \mathbb{I} |\psi\rangle = A \otimes \mathbb{I} |a_1\rangle |b_1\rangle = (A |a_1\rangle) |b_1\rangle = a_1 |a_1\rangle |b_1\rangle$$

i també de $B^{(2)}$:

$$A^{(1)} |\psi\rangle = B \otimes \mathbb{I} |\psi\rangle = b_1 |a_1\rangle |b_1\rangle$$

Com hem vist en el capítol anterior, el principi de superposició ens diu que aquests estats poden estar entrelaçats presentant-se de la forma següent:

$$|\psi\rangle = \sum_{ij} \alpha_{ij} |e_i\rangle \langle e_j| \in \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$$

tot i que no tots els estats d'aquesta forma són estats entrelaçats (no separables), doncs es poden separar si existeixen $|\psi_1\rangle$ i $|\psi_2\rangle$ tal que:

$$|\psi\rangle = |\psi_1\rangle |\psi_2\rangle = \left(\sum_i \alpha_i |e_i\rangle \right) \left(\sum_j \beta_j |e_j\rangle \right)$$

Per altra banda, ens caldrà tenir en compte que els observables de subsistemes diferents commuten, doncs:

$$\begin{aligned} A^{(1)}B^{(2)} &= (A \otimes \mathbb{I})(\mathbb{I} \otimes B) = A \otimes B = (\mathbb{I} \otimes B)(A \otimes \mathbb{I}) = \\ &= B^{(2)}A^{(1)} \implies [A^{(1)}, B^{(2)}] = 0 \end{aligned}$$

i, per tant, l'ordre de mesura és irrellevant.

9.1 Partícules distingibles

Les partícules distingibles, com ve diu el nom, són aquelles que les podem diferenciar una de l'altra, ja sigui per les seves propietats físiques, les seves característiques etc. Aleshores, si tindrem dues partícules definides en la base $\{|e_i\rangle\}$ i $\{|f_i\rangle\}$ i la base del sistema, per l'equació (9.1) ens vindrà determinada pel producte tensorial $\{|e_i\rangle |f_i\rangle\}$. Tenim diversos tipus de sistemes de partícules distingibles, on bàsicament els diferenciem pel nombre de partícules i per si presenten interacció entre elles:

1. Dues partícules distingibles sense interacció.

El hamiltonià d'aquests sistemes ens vindrà determinat per

$$\hat{H} = H_1 + H_2 = \frac{p_1^2}{2m} + V(x_1) + \frac{p_2^2}{2m} + V(x_2)$$

i les funcions pròpies d'aquest seran

$$\phi_{k_1, k_2}(x_1, x_2) = \phi_{k_1}(x_1) \phi_{k_2}(x_2)$$

Aleshores, el hamiltonià actuarà de la següent manera:

$$\begin{aligned} H |\phi_{k_1}\rangle |\phi_{k_2}\rangle &= (H_{k_1} |\phi_{k_1}\rangle) |\phi_{k_2}\rangle + |\phi_{k_1}\rangle (H_{k_2} |\phi_{k_2}\rangle) = \\ &= (E_{k_1} + E_{k_2}) |\phi_{k_1}\rangle |\phi_{k_2}\rangle \end{aligned}$$

i, per tant els valors propis seran E_{k_1} i E_{k_2} .

2. N -partícules distingibles sense interacció.

Ara extrapolarem el cas 1 de dues partícules a un nombre N . En aquest cas, el hamiltonià serà simplement la suma dels hamiltonians de cada partícula, és a dir:

$$\hat{H} = \sum_i H_i$$

aquest hamiltonià però l'hem d'entendre com $H_i = \mathbb{I} \otimes \dots \otimes \mathbb{I} \otimes H_i \otimes \mathbb{I} \otimes \dots \otimes \mathbb{I}$.

Aleshores, els vectors i valors propis seran $|\psi\rangle = \prod_i |\phi_{k_i}\rangle$ i $E^{(k)} = \sum_{i=0}^N E_i^{(k)}$ respectivament. Aleshores, aquests vectors actuaran de la forma següent sobre el hamiltonià:

$$\hat{H}_i |\phi_{k_i}\rangle = E_{k_i} |\phi_{k_i}\rangle$$

3. Dues partícules distingibles amb interacció mútua.

Si dues partícules distingibles interactuen, tindrem que el hamiltonià del sistema ens vindrà definit per:

$$H = H_1 + H_2 + V_{12}(r_1 - r_2)$$

on podrem discrepar una part cinètica corresponent al centre de masses i una part relativa corresponent a l'energia cinètica juntament amb la interacció potencial. Definint $\vec{r} = r_1 - r_2$, $m = m_1 + m_2$ i el concepte de massa reduïda $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$; el hamiltonià finalment serà :

$$H = \frac{p_{CM}^2}{2m} + \frac{p_{rel}^2}{2\mu} + V(\vec{r})$$

La part del centre de masses i la part relativa commuten, doncs el centre de masses d'aquest sistema es mou lliurement. Aquest tipus de sistema és el que descriu l'àtom d'hidrogen, on el centre de masses es troba pràcticament al nucli, doncs la massa del protó és molt més gran que la de l'electró.

4. N -partícules distingibles amb interacció.

La solució analítica d'aquests tipus de sistemes és molt complexa i difícil de determinar. Per a trobar-la, s'utilitzen mètodes aproximats que veurem al capítol següent, corresponent a la darrera part de les notes: Mètodes aproximats.

9.2 Partícules indistingibles

Els sistemes amb partícules indistingibles són aquells en els que no hi ha cap observable que pugui distingir una partícula de l'altra. Si tenim dues partícules amb estats $|\varphi\rangle_1$ i $|\psi\rangle_2$ i li apliquem una operació unitària P tal que:

$$\hat{P} |\varphi\rangle_1 |\psi\rangle_2 = |\psi\rangle_1 |\varphi\rangle_2$$

en què definim P com l'operador permutació¹, tal que $\hat{P}^2 = \mathbb{I}$, és a dir si:

$$\hat{P} = \begin{pmatrix} \lambda_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_{22} & \vdots \\ \vdots & \dots & \ddots \end{pmatrix}$$

i, aleshores, $\lambda_i^2 = 1$ i per tant, els seus valors propis només podran ser $\lambda_i = \pm 1$. A més a més, serà un operador autoadjunt i, per tant, hermitic; doncs $\hat{P} = \hat{P}^\dagger$, cosa evident al ser unitari.

Un exemple d'aquest operador és:

$$\hat{P}\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$$

o bé:

$$\hat{P}\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, s_1, s_2) = \psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1, s_2, s_1)$$

per tant, ens permuta totes les etiquetes del sistema.

Si ara avaluem els valors esperats dels observables, tenim que per a tot ob-

¹Aquest operador és conegut com a un operador de simetria discreta. Aquests tipus de simetria, exceptuant aquest que ja el presentem a continuació, els estudiarem al capítol següent.

servable A i per a tot estat $|\psi\rangle_{12}$ es compleix²:

$${}_{12}\langle\psi|A|\psi\rangle_{12} = {}_{12}\langle\psi|\hat{P}_{12}^\dagger A \hat{P}_{12}|\psi\rangle_{12}$$

és a dir, els valors esperats dels observables són invariants sota permutacions quan les partícules que avaluem són indistingibles. Conseqüentment, el que tenim és que $\hat{P}A = \hat{P}\hat{P}^\dagger A \hat{P} = A\hat{P}$ i, per tant, tindrem que en forma general commuten:

$$[\hat{A}, \hat{P}] = 0$$

aleshores podem afirmar que existeix una base comuna i per tant, qualsevol operador \hat{A} és invariant sota permutacions.

L'exemple particular per excel·lència d'aquesta relació de commutació és amb el hamiltonià:

$$[\hat{H}, \hat{P}] = 0 \tag{9.2}$$

Si considerem que el hamiltonià té valors propis no degenerats, les funcions pròpies d'aquest seran:

$$H|\phi\rangle_{12} = E|\phi\rangle_{12}$$

i per (9.2) podem fer

$$P_{12}|\phi\rangle_{12} = \lambda|\phi\rangle_{12} = \pm 1|\phi\rangle_{12}$$

Aleshores les funcions pròpies vindran determinades per:

$$\begin{cases} \phi(x_1, x_2) = +\phi(x_1, x_2) & \text{(Solució simètrica)} \\ \phi(x_1, x_2) = -\phi(x_1, x_2) & \text{(Solució antisimètrica)} \end{cases} \tag{9.3}$$

El fet de que es compleixi l'expressió (9.2), exclou la possibilitat de, per exemple, si $A = S_z^{(2)} = \mathbb{I} \otimes S_z$ i per tant, tindrem que:

$$\hat{P}_{12}A\hat{P}_{12}^\dagger = S_z \otimes \mathbb{I} \neq \mathbb{I} \otimes S_z$$

doncs ens podria distingir una partícula de l'altra. En canvi, per altra banda si que podem utilitzar com un operador vàlid:

$$A = S_z \otimes \mathbb{I} + \mathbb{I} \otimes S_z$$

²Observem que aquí l'operador permutació l'hem representat amb un subíndex «12», el qual ens indica que estem avaluant un sistema de dues partícules indistingibles 1 i 2.

si seguim amb l'exemple anterior.

Aleshores, per preparar un sistema quàntic el que fem és realitzar una mesura que ens determini (i col·lapsi) l'estat del sistema. Per altra banda, de la mateixa manera que acabem de veure que hi ha observables que no són vàlids, també hi ha estats que no ho són, com per exemple $|a_1\rangle|a_2\rangle$, doncs no és invariant sota permutació i aleshores, els estats post-mesura, han de ser necessàriament superposicions simètriques:

$$|\psi^+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|a_1\rangle|a_2\rangle + |a_2\rangle|a_1\rangle) \tag{9.4}$$

o antisimètriques del sistema:

$$|\psi^-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|a_1\rangle|a_2\rangle - |a_2\rangle|a_1\rangle) \tag{9.5}$$

i si apliquem la suma o la resta en aquests estats, per exemple:

$$|\psi^+\rangle + |\psi^-\rangle = |\psi^+\rangle = \frac{2}{\sqrt{2}} |a_1\rangle|a_2\rangle$$

i això hem vist que no era vàlid, doncs no podem superposar partícules simètriques amb antisimètriques i per tant VIOLEM EL PRINCIPÍ DE SUPERPOSICIÓ³.

Si ara en canvi de treballar en el cas de dues partícules, considerem per exemple el cas de $N = 3$, la caracterització de les possibles simetries és molt més

³Això és el que es coneix com les **regles de superselecció**. Tot i no entrar en detall, la regla de superselecció és conseqüència directa de que l'operador característic d'un sistema de partícules indistingibles és l'operador permutació i qualsevol operador commuta amb ell. Això ens fa que els estats físics del nostre sistema tindrà sempre un valor de l'operador permutació ben definit (± 1).

Aleshores, ho podem veure amb un breu exemple on veurem que no podem estats de simetria parcial o, en altres paraules, les interferències no són observables i no contribueixen al resultat de la mesura, tenint que sempre disposem de simetria o asimetria. Així doncs, considerem un estat format per la suma d'un estat simètric (S) i un antisimètric (A):

$$|\psi\rangle = \alpha |S\rangle + \beta |A\rangle$$

Per tant, el valor esperat d'un observable B qualsevol serà:

$$\langle\psi|B|\psi\rangle = |\alpha|^2 \langle S|B|S\rangle + |\beta|^2 \langle A|B|A\rangle + \alpha^* \beta \langle S|B|A\rangle + \beta^* \alpha \langle A|B|S\rangle$$

Doncs com hem vist anteriorment, si $\langle\psi|B|\psi\rangle = \langle\psi|PBP^\dagger|\psi\rangle$, tindrem que els termes creuats:

$$\langle A|B|S\rangle = \langle A|PBP^\dagger|S\rangle = -\langle A|B|S\rangle = 0$$

i l'únic número igual al seu oposat és el zero. Per tant, els termes d'interferència no contribueixen en la mesura, per tant, podem superseleccionar certes variables, *e.g.* la massa o la càrrega, i no cal presentar-les a l'estat. No entrarem en més detalls, però es pot consultar en textos relacionats amb quàntica.

complexa doncs tindrem més permutacions que ens descriuran el sistema:

$$P_i = P_{12}, P_{13}, P_{23}, P_{123}, P_{123}^2 \text{ i } \mathbb{I}$$

que malgrat compleixin:

$$[A, P_i] = 0; \quad \forall i$$

no commuten entre elles:

$$[P_i, P_j] \neq 0; \quad i \neq j$$

En aquesta situació, no existeixen estats propis de totes les permutacions, és a dir

$$\nexists P_i |\psi\rangle = |\psi\rangle \quad \forall i$$

però si que existeixen subespais invariants sota permutacions (\mathcal{S}) amb estats simètrics, antisimètrics o amb simetria parcial:

$$P_i |\psi\rangle \in \mathcal{S}$$

Per sort, la natura ens ha simplificat molt la feina, doncs totes les partícules indistingibles o bé tenen estats simètrics o bé antisimètrics. A més a més, al fer evolucionar l'estat de la nostra partícula, com l'evolució d'un estat ve descrita per la transformació unitària que depèn d'un hamiltonià i aquest és un operador, commuta amb l'operador permutació⁴, l'estat evolucionarà en el temps però mantindrà la naturalitat de simetrització o antisimetrització. Per a sintetitzar aquesta naturalització de les partícules indistingibles presentem un nou Postulat⁵:

⁴Hem vist anteriorment que qualsevol operador commuta amb l'operador permutació i per tant, l'operador és invariant sota rotacions.

⁵Es pot demostrar a teoria quàntica de camps o teoria quàntica relativista, però no entrarem en tants detalls.

POSTULAT 6 (POSTULAT DE SIMETRITZACIÓ) : Hi han dos tipus de partícules: els bosons i els fermions. Respecte els tres tipus d'estat dels subespais que abans hem comentat:

1. Les partícules d'spin enter ($\lambda\hbar$) només poden tenir estats simètrics:

$$P_{ij} |\psi\rangle_{1,\dots,N} = + |\psi\rangle_{1,\dots,N}$$

i és el cas dels **BOSONS**.

2. Les partícules d'spin semienter ($\lambda\frac{\hbar}{2}$) només poden tenir estats antisimètrics:

$$P_{ij} |\psi\rangle_{1,\dots,N} = - |\psi\rangle_{1,\dots,N}$$

i és el cas dels **FERMIONS**.

3. No existeixen els estats amb simetria parcial.

Suposem per exemple que tenim la següent relació entre les funcions d'ona de la partícula a i b : $\psi_a(x) = \psi_b(x)$, aleshores:

$$\text{Bosons: } \psi(x_1, x_2) = \psi_a(x_1)\psi_b(x_2)$$

$$\text{Fermions: } \psi(x_1, x_2) = 0$$

El resultat obtingut pel cas dels fermions és molt important, doncs ens representa el principi d'exclusió de Pauli ja que no poden haver dos fermions en el mateix sistema amb el mateix estat.

Un cop presentat el postulat de simetrització, podem expressar de forma genèrica els estats per sistemes de dues partícules:

$$\begin{cases} \text{Bosons: } |\psi\rangle_{12} = \sum_{ij} c_{ij} (|i, j\rangle + |j, i\rangle) \\ \text{Fermions: } |\psi\rangle_{12} = \sum_{ij} c_{ij} (|i, j\rangle - |j, i\rangle) \end{cases} \quad (9.6)$$

i per sistemes de tres partícules:

$$\begin{cases} \text{Bosons: } |\psi\rangle = \sum_{ijk} c_{ijk} (|ijk\rangle + |kij\rangle + |jki\rangle + |ikj\rangle + |jik\rangle + |kji\rangle) \\ \text{Fermions: } |\psi\rangle = \sum_{ijk} c_{ijk} (|ijk\rangle + |kij\rangle + |jki\rangle - |ikj\rangle - |jik\rangle - |kji\rangle) \end{cases} \quad (9.7)$$

S'ha de tenir en compte que en un mateix sistema podem tenir dos bosons idèntics en el mateix nivell energètic, però no podem tenir dos fermions, doncs han de tenir un spin diferent; és a dir, si tenen spin $1/2$ poden haver-hi com a màxim dos, un amb $+1/2$ i un amb $-1/2$. Aleshores, podem expressar l'estat més general corresponent a un nombre N de bosons o a fermions com:

$$\begin{cases} \text{Bosons: } |\psi\rangle = \sum_{ijk} c_{ijk} \sum_{ijk} \varepsilon_{ijk} |ijk\rangle \\ \text{Fermions: } |\psi\rangle = \sum_{ijk} c_{ijk} \sum_{ijk} \epsilon_{ijk} |ijk\rangle \end{cases} \quad (9.8)$$

on el tensor ϵ_{ijk} és el tensor de Levi-Civita, que ja ens ha aparegut al llarg de les notes i el tensor ε_{ijk} és el tensor de permutacions simètriques, de tal forma que malgrat que permutem una component del nostre estat, el valor resultant segueix sent positiu, és a dir $\varepsilon_{ijk} = \varepsilon_{jik} = +1$.

9.3 Mirall semi-transparent: Apilonament de fotons

Un experiment important per tractar de quin tipus de partícules tenim és el del mirall semi-transparent (Representat a la Figura 9.1) al què li enviem dues partícules.

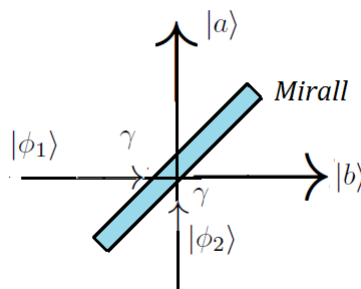


Figura 9.1: Incidència de dues partícules a un mirall semi-transparent on aquestes poden passar a través o reflexar-se.

Aleshores, els estats resultants que tenim després de fer l'experiment són els següents:

$$\begin{aligned} |\tilde{\phi}_1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (i|a\rangle + |b\rangle) \\ |\tilde{\phi}_2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|a\rangle + i|b\rangle) \end{aligned}$$

on l'estat $|a\rangle$ ens indica que l'estat va cap amunt i $|b\rangle$ que va cap a la dreta i la fase i és la conseqüent a reflectir-se. Aquesta fase és essencial, perquè com inicialment tenim $|\phi_1\rangle \perp |\phi_2\rangle$, és la que ens fa que $|\tilde{\phi}_1\rangle \perp |\tilde{\phi}_2\rangle$.

Si els enviem alhora, tenim dos casos a tractar:

1. Cas partícules distingibles: $|\phi_1\rangle|\phi_2\rangle = \frac{1}{2} (i|a\rangle|a\rangle + |b\rangle|a\rangle - |a\rangle|b\rangle + i|b\rangle|b\rangle)$
2. Cas partícules indistingibles: $\psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} |\phi_1\rangle|\phi_2\rangle \pm \frac{1}{\sqrt{2}} |\phi_2\rangle|\phi_1\rangle$.

En aquest cas hem de considerar partícules simètriques i antisimètriques tal i com hem vist a la secció anterior:

$$\text{Bosons: } \psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} i (|a\rangle|a\rangle + |b\rangle|b\rangle)$$

$$\text{Fermions: } \psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}} (|b\rangle|a\rangle - |a\rangle|b\rangle)$$

on observem que els bosons van junts i els fermions separats tal que si són bosons van els dos cap el mateix costat i si són fermions va cada un cap a un costat.

A l'any 1987, es va realitzar un experiment⁶ per demostrar els efectes de simetrització dels fotons i la seva indistingibilitat. Aquest mateix efecte s'ha fet servir en implementacions de protocols en el camp de la «Informació Quàntica» com per exemple la teleportació per projectar (mesurar) sobre un estat singlet de polarització de dos fotons⁷. Si incloem els graus de llibertat de polarització en la descripció de dalt, és fàcil adonar-se'n que si es detecta un fotó en cada port de sortida, aleshores l'estat d'entrada queda projectat en l'únic estat compatible amb aquest resultat, és a dir, l'estat antisimètric en polarització. És

⁶Realitzat per C.K. HONG, Z. Y. OU i L. MANDEL «Measurement of subpicosecond time intervals between two photons by interference». Phys. Rev. Lett. 59, 2044 (1987)

⁷Realitzat per J. W. PAN, D. BOUWMEESTER, H. WEINFURTER i A. ZEILINGER. Phys. Rev. Lett. 80, 3891 (1998)

evident doncs, com es tracta de bosons (funció totalment simètrica) l'estat de polarització ha de ser necessàriament antisimètric: $\frac{1}{\sqrt{2}}(|H\rangle|V\rangle - |V\rangle|H\rangle)$; on $\{|H\rangle, |V\rangle\}$ són els dos estats de polarització, horitzontal i vertical respectivament.

9.4 Caixa unidimensional amb vàries partícules

A la secció 5.5. ja vam estudiar el sistema de caixa tridimensional amb una partícula. Ara ens centrarem en la caixa unidimensional la qual conté vàries partícules en el seu interior.

Si tenim una partícula en un pou infinit de dimensió a , ja hem vist que la seva funció d'ona i la seva energia vindran determinades per:

$$\begin{cases} \phi_n(x) &= \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{\pi n}{a}x\right) \\ E_n &= n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} = Kn^2 \end{cases}$$

on K denota l'energia cinètica del sistema.

Aleshores, si tenim dues partícules distingibles dins de la caixa els seus estats estacionaris vindran donats per:

$$\phi_{n_1, n_2}(x_1, x_2) = \phi_{n_1}(x_1) \phi_{n_2}(x_2) = \frac{2}{a} \sin\left(\frac{\pi n_1}{a}x_1\right) \sin\left(\frac{\pi n_2}{a}x_2\right)$$

tenint una energia $E_{n_1, n_2} = E_{n_1} + E_{n_2}$, doncs es compleix:

$$\hat{H} |\phi_{n_1}\rangle |\phi_{n_2}\rangle = (E_{n_1} + E_{n_2}) |\phi_{n_1}\rangle |\phi_{n_2}\rangle$$

Així doncs, si avaluem l'energia per a cada estat tindrem, en primer lloc, l'estat fonamental a $n_1 = n_2 = 1$, per tant:

$$E_{11} = 2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} = 2K$$

Pel primer excitat, el sistema ja presenta degeneració, doncs tenim dues combinacions amb mateix valor d'energia:

$$\begin{cases} n_1 = 1; & n_2 = 2 \\ n_1 = 2; & n_2 = 1 \end{cases} \Rightarrow E_{12} = E_{21} = 5K$$

Tot aquest raonament era vàlid quan teníem partícules distingibles, però si en canvi tenim dos partícules indistingibles, la nostra funció d'ona que descriurà el sistema vindrà descrita segons si les partícules avaluades són bosons o fermions.

Si treballem primerament amb bosons, la funció d'ona vindrà donada per:

$$\phi_{n_1, n_2}(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{n_1}(x_1) \phi_{n_2}(x_2) + \phi_{n_2}(x_1) \phi_{n_1}(x_2))$$

que si l'observem a l'estat fonamental serà:

$$\phi_{11}(x_1, x_2) = \frac{a}{2} \sin\left(\frac{\pi}{a}x_1\right) \sin\left(\frac{\pi}{a}x_2\right)$$

i pel primer excitat:

$$\phi_{12}(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1(x_1) \phi_2(x_2) + \phi_2(x_1) \phi_1(x_2))$$

no tenint degeneració.

Si ara treballem amb partícules que són fermions, hauríem de tenir l'estat:

$$\phi_{n_1, n_2}(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{n_1}(x_1) \phi_{n_2}(x_2) - \phi_{n_2}(x_1) \phi_{n_1}(x_2))$$

on veiem que no pot ser que $n_1 = n_2 = 1$, doncs sinó la funció d'ona s'anul·laria i violaria el principi d'exclusió de Pauli. Aleshores, l'estat fonamental per a dues partícules fermióniques en principi hauria de ser:

$$\phi_{12}(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1(x_1) \phi_2(x_2) - \phi_2(x_1) \phi_1(x_2))$$

on tampoc hi ha degeneració.

Si us fixeu, hem estat parlant de que «hauríem de tenir» i «en principi» sense afirmar amb seguretat les funcions que presentàvem, doncs en cap moment hem tingut en compte l'spin i els fermions sempre en tenen. Aleshores, si que podem tenir un estat fonamental fermionic amb energia $E_{11} = 2K$, corresponent a:

$$\phi_{11}(x_1, x_2) = \frac{\sqrt{2}}{a} \sin\left(\frac{\pi}{a}x_1\right) \sin\left(\frac{\pi}{a}x_2\right) (|\uparrow\rangle_1 |\downarrow\rangle_2 - |\downarrow\rangle_1 |\uparrow\rangle_2)$$

on la part de l'spin s'anomena **singlet** i compleix que $J^2 |\psi^-\rangle = 0$, tenint l'estat $|j, m\rangle = |0, 0\rangle$. Aquest singlet és un estat antisimètric que ens ve definit

formalment per:

$$|\psi^-\rangle \equiv |0,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (9.9)$$

A més a més de ser antisimètric, és invariant sota rotacions, podent-lo escriure com per exemple:

$$|0,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\rightarrow\leftarrow\rangle - |\leftarrow\rightarrow\rangle)$$

Per altra banda, podem completar la base de l'espai de dos spins $1/2$ prenent els estats simètrics, els quals seran els corresponents a $|j, m\rangle = |1, 0\rangle; |1, 1\rangle; |1, -1\rangle$. Aquests estats de l'espai simètric els anomenem **triplets**, tenint que $J = 1$ i ens ve definit formalment per:

$$\begin{cases} |\uparrow, \uparrow\rangle & = |1, 1\rangle \\ |\downarrow, \downarrow\rangle & = |1, -1\rangle \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) & = |1, 0\rangle \equiv |\psi^+\rangle \end{cases} \quad (9.10)$$

Per tant, si tenim fermions (antisimètrics) quan avaluem el singlet i el triplet:

$$\begin{aligned} \psi(x_1, x_2) \underbrace{(|\uparrow\uparrow\rangle + |\downarrow\downarrow\rangle)}_{\text{Triplet (simètric)}} &\Rightarrow \psi(x_1, x_2) \text{ és antisimètrica} \\ \psi(x_1, x_2) \underbrace{|\psi^-\rangle}_{\text{Singlet (antisimètric)}} &\Rightarrow \psi(x_1, x_2) \text{ és simètrica} \end{aligned}$$

A més a més, també es compleix:

$$\langle (x_1 - x_2)^2 \rangle = \langle (x_1 - x_2)^2 \rangle_{\text{Distingibles}} = \mp |\langle \psi_A | x | \psi_B \rangle|^2 \quad (9.11)$$

on el «-» correspon als bosons i el «+» als fermions.

És important remarcar que la funció d'ona bosònica (singlet) serà més estable que no pas una fermiònica (triplet), doncs els bosons prefereixen estar junts, per contra dels fermions que tendeixen a separar-se.

Tot això que hem realitzat fins ara ha estat per dues partícules però, que succeirà si disposem d'un sistema amb $N > 2$?

Si treballem amb bosons, observem que totes les partícules poden trobar-se en un mateix nivell. Si per exemple volem determinar l'energia més baixa del sistema, tots ells ocuparan l'estat fonamental, tal que $E = NE_0$ amb les funcions

d'ona:

$$\psi(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) = \psi_0(x_1) \psi_0(x_2) \dots \psi_0(x_N)$$

Aquest estat col·lectiu on un número gran de bosons tenen la mateixa funció d'ona (ona de matèria) s'anomena **condensat de Bose-Einstein**⁸.

Si ara treballem amb els fermions (considerant electrons), com a molt podran haver-hi dues partícules a cada nivell, ja que malgrat tinguin la mateixa funció d'ona tindran un spin diferent. Per tant, si disposem de N electrons, aquests aniran ocupant consecutivament tots els nivells energètics fins a arribar a $E_{n=\frac{N}{2}}$ per N parell o bé $E_{n=\frac{(N+1)}{2}}$ per N imparell; anomenant-se aquest últim nivell ocupat com **nivell de fermi**.

Quan hem avaluat l'energia mínima en el cas dels N bosons, hem vist que creix proporcional al número de partícules. No obstant això, aquesta energia mínima dels N fermions serà molt més gran que en el cas dels bosons, doncs

$$E_0^{(F)} = \sum_{n=1}^{N/2} 2E_n = \frac{K}{12} n(n+1)(n+2)$$

on per N parell veiem que creix en relació a $E \sim N^3$ i per N imparell s'ha de tenir en compte que l'últim nivell no està doblement ocupat.

9.5 Entrellaçament quàntic: Desigualtats de Bell

⁹Les conseqüències de la superposició quàntica (una partícula, quan no és observada, es troba en una superposició de posicions i velocitats) són molt poc comprensibles pel sentit comú que molts científics, com els mateixos Einstein Schrödinger, es van oposar a aquesta idea. Aleshores, molts científics es van preguntar si la teoria quàntica podia presentar una descripció física completa de la realitat. Així doncs, anem a veure els dos grans punts de vista sobre aquest entrellaçament, presentant primerament la paradoxa d'Einstein, Podolski i Rosen i finalment presentant el teorema de Bell, considerant dues partícules idèntiques

⁸Per assolir el nivell fonamental el que es fa és refredar el sistema utilitzant les tècniques de «*Evaporative colling*». Aquesta tècnica es basa en seleccionar les partícules més lentes i deixar escapar les més ràpides - recordem que aquestes seguiran una distribució de Maxwell-Boltzmann, vista a les notes de Termodinàmica i Mecànica estadística. -, doncs aquestes seran les més energètiques (calentes) i ens refredaran el sistema.

Per altra banda, no s'obté un resultat perfecte, doncs experimentalment sempre tenim interaccions atòmiques que modifiquen el perfil gaussià de l'estat fonamental.

⁹Molts conceptes explicats amb paraules han estat extrets del llibre del Dr. D. Jou: *Introducción al mundo cuántico. De la danza de las partículas a las semillas de las galaxias*.

que comparteixen un origen simultani, però allunyades l'una de l'altra en l'espai.

9.5.1 Paradoxa d'Einstein, Podolski i Rosen

Al 1935, Albert Einstein, Boris Podolski i Nathan Rosen, treballen amb la idea de demostrar la incompletitud de la Mecànica Quàntica. Per fer-ho, presenten les següents afirmacions envers als aspectes físics més fonamentals i que havien sigut una base per a la teoria de la Relativitat especial d'Einstein (malgrat no fós completa):

- **LOCALITAT:** Esdeveniments en regions separades (tipus espai) no poden tenir relació causal.
- **REALITAT:** Si sense pertorbar el sistema podem predir amb certesa el valor d'una certa quantitat física, direm que existeix un element de realitat corresponent a aquesta quantitat.
- **COMPLETITUD:** Tot element de realitat ha d'estar present a la Teoria Física.

Aleshores, si analitzem aquestes afirmacions, veiem que considerant les dues partícules amb posició i moment (x_1, p_1, x_2, p_2) en variable contínua, cada una d'elles ha de tenir simultàniament posició i moment, doncs si no fós així, el fet de mesurar proporcionaria la posició o moment corresponent a l'altra partícula sense importar a quina distància es trobés, cosa que violaria el postulat 2 de la teoria de la Relativitat d'Einstein «*cap acció física pot anar més ràpida que la velocitat de la llum*». D'aquesta forma, podem confirmar que la teoria quàntica NO és completa.

El mateix argument va ser utilitzat per David Bohm, però amb dues partícules d'spin $1/2$. Ja hem vist unes pàgines més amunt, que la conservació del moment angular implica, en aquest cas, que si un dels electrons emesos té un spin cap amunt, l'altre el tindrà cap avall. Això ho podem veure matemàticament a partir del singlet (9.9), on $J = 0$, tenint que aquest és invariant sota rotacions. Per tant, podem realitzar una rotació que ens porti a la direcció \vec{n} :

$$|\psi^-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\vec{n}\rangle |-\vec{n}\rangle - |-\vec{n}\rangle |\vec{n}\rangle) \quad (9.12)$$

Treballem amb els observables més famosos de la informació quàntica: *Alice* & *Bob* (A i B). Si Alice mesura $\sigma_{\vec{n}}$, obtindrà els següents valors:

$$\begin{cases} 1 & |\vec{n}\rangle \\ -1 & |-\vec{n}\rangle \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} 1 |\vec{n}\rangle \langle \vec{n}| = & 1P_{\vec{n}} \\ -1 |-\vec{n}\rangle \langle -\vec{n}| = & -1P_{-\vec{n}} \end{cases}$$

on ho hem expressat en funció dels projectors corresponents.

Així doncs, després de la mesura, si Alice obté +1 tindrem:

$$P_{\vec{n}} \otimes \mathbb{I} |\psi^-\rangle_{AB} = \frac{1}{\sqrt{2}} |\vec{n}\rangle_A |-\vec{n}\rangle_B$$

amb probabilitat $P_{r^{+1}} = \|P_{\vec{n}} \otimes \mathbb{I} |\psi^-\rangle_{AB}\|^2$, tenint que

$${}_a \langle \vec{n} | \psi^- \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |-\vec{n}\rangle_B$$

Suposem ara que Alice i Bob mesuren a σ_x o a σ_z . Després de mesurar un d'ells, per exemple el cas més habitual σ_z ; Alice coneix amb certesa el resultat de la mateixa mesura de Bob.

A més a més, com Alice i Bob estan separats, l'elecció de mesura de l'Alice no pot determinar (o influenciar) el resultat de Bob (**localitat**). Aleshores el $\sigma_z^{(Bob)}$ és un element de **realitat**. Amb un mateix argument determinem que $\sigma_x^{(Bob)}$ també és un element de realitat.

Si ara tornem enrere¹⁰ i recordem les propietats de commutació de les matrius de Pauli, obsevem que com $[\sigma_x, \sigma_z] \neq 0$, no podem assignar un valor a cadascun obtenint així una **contradicció**. Per tant, la MECÀNICA QUÀNTICA NO ÉS COMPLETA.

9.5.2 Teorema de Bell

Al 1964, dotze anys després de l'argumentació de David Bohm, John Bell demostra que la idea de localitat és falsa, presentant el seu teorema:

¹⁰Secció 3.11.

" No existeix un model de variables ocultes (locals) que reproduïxi les prediccions de la Mecànica Quàntica "

Teorema de Bell (1964)

L'escenari que ens descriu Bell és el següent: Alice i Bob es troben suficientment separats i tots dos disposen de dos observables, Alice té els observables A_0 i A_1 i Bob els B_0 i B_1 . Sobre aquests observables, podem fer dues preguntes amb dos possibles valors, és a dir a_0 , a_1 , b_0 , b_1 , on hem respectat l'observable i els seus subíndex. Una forma esquemàtica de veure aquest sistema la podem trobar a la Figura 9.2.

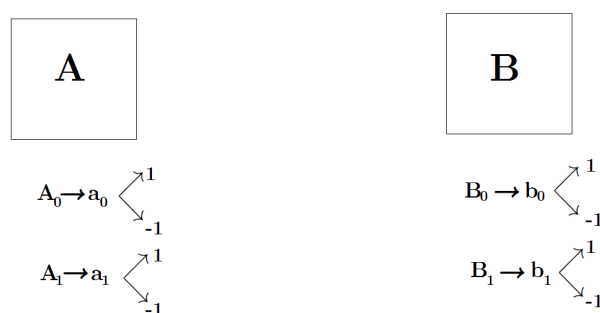


Figura 9.2: Esquema dels observables corresponents d'Alice (A) i Bob (B), amb els possibles valors en la mesura de cada un d'ells.

Així doncs, s'observa que l'obtenció de valors estan correlacionats:

$$Pr(a_0, b_1) \neq Pr(a_0) Pr(b_1)$$

Per tant, al estar ben separats - a una distància superior a la que pot viatjar la llum instantàniament -, exclouem que la correlació vingui determinada per comunicació (correlacions superlumíniques excloses); però deixem la opció de tenir correlacions establertes a l'origen. D'aquesta manera tindrem tots els elements de realitat amb una **variable oculta** local λ , tal que aquesta variable oculta serà per exemple (a_0, a_1, b_0, b_1) i serà la correlació establerta a l'origen que ens determinarà el resultat de tot experiment futur.

Aleshores, podem obtenir el valor següent:

$$B \equiv a_0 (b_0 + b_1) + a_1 (b_0 - b_1)$$

però no el podem mesurar en un sol experiment. Per altra banda, el que si que podem mesurar és el promig $\langle B \rangle$.

Quan calculem aquest promig, com $a_0 = a_1 = b_0 = b_1 = \pm 1$ i tots poden prendre o 1 o -1, es pot observar que poden passar dues coses:

1. $b_0 = b_1 \implies B = 2a_0b_0 = \pm 2$
2. $b_0 = -b_1 \implies B = 2a_1b_0 = \pm 2$

Aleshores, sabem segur que $-2 \leq \langle B \rangle \leq 2$ i qualsevol model de variables ocultes locals (LHVM¹¹) compleix:

$$\boxed{-2 \leq \langle B \rangle \leq 2} \quad (9.13)$$

que és la coneguda com **DESIGUALTAT DE BELL**.

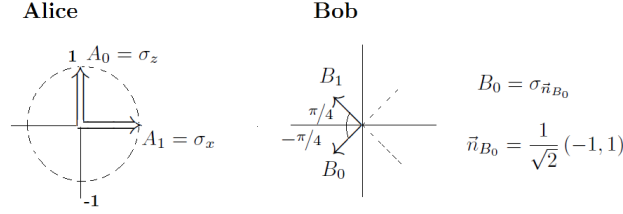
Segons l'experiment realitzat per Bell, aquest disposa d'una distribució de probabilitat en un model de variables ocultes:

$$\rho(a_x, b_y | A_x, B_y) \stackrel{LHVM}{=} \sum_{\lambda} \rho(\lambda) \rho(a_x | A_x, \lambda) \rho(b_y | B_y, \lambda)$$

i totes les que siguin d'aquesta pinta compliran la desigualtat de Bell, ja que aquesta és un cas particular de la distribució d'aquest espai convex.

Aleshores, ens interessa veure que això no es satisfà a la Mecànica Quàntica i, per fer-ho, considerarem un singlet en qualsevol direcció (9.12) just al punt mig de la distància entre Alice i Bob. Per tant, Alice i Bob es faran les preguntes corresponents segons els observables que tinguin (i la orientació que agafin). Aquí podem presentar un esquema d'un possible escenari:

¹¹ *Local hidden variable model*



Ara, si volem realitzar el promig,

$$\sum_{a_0, b_1} \rho(a_0, b_1) a_0 b_1 = \langle A_0 \otimes B_1 \rangle_{\psi^-}$$

en el cas de $\langle a_0 b_1 \rangle$ tindrem:

$$\begin{aligned} \langle B \rangle &= \langle a_0 (b_0 + b_1) + a_1 (b_0 - b_1) \rangle = \langle A_0 B_0 \rangle + \langle A_0 B_1 \rangle + \\ &+ \langle A_1 B_0 \rangle - \langle A_1 B_1 \rangle = \langle B \rangle_{\psi^-} = 2\sqrt{2} > 2 \end{aligned}$$

on observem que no compleix (9.13) o en altres paraules, no compleix la CHSH¹² per aquest estat.

Ara ens interessa fer el mateix, però avaluat quànticament, amb l'objectiu d'observar que també hi ha un cas que no ho compleix, tenint que la Mecànica Quàntica no és un model de variables ocultes locals. Per tant, en el mateix escenari que abans, si mesurem tindrem:

$$\begin{aligned} \langle \psi^- | \sigma_{\vec{n}_A} \otimes \sigma_{\vec{n}_B} | \psi^- \rangle &= \frac{1}{2} \left(\langle \vec{n} | \sigma_{\vec{n}_A} | \vec{n} \rangle \langle -\vec{n} | \sigma_{\vec{n}_B} | -\vec{n} \rangle + \langle \sigma_{\vec{n}_A} \rangle_{-\vec{n}} \langle \sigma_{\vec{n}_B} \rangle_{\vec{n}} - \right. \\ &\quad \left. - \langle \vec{n} | \sigma_{\vec{n}_A} | -\vec{n} \rangle \langle -\vec{n} | \sigma_{\vec{n}_B} | \vec{n} \rangle - \langle -\vec{n} | \sigma_{\vec{n}_A} | \vec{n} \rangle \langle \vec{n} | \sigma_{\vec{n}_B} | -\vec{n} \rangle \right) \end{aligned}$$

Podem observar que els dos darrers termes (els creuats) s'anul·laran entre sí, tenint doncs, que si per exemple prenem $\vec{n} = \vec{n}_A$:

$$\begin{aligned} \langle \psi^- | \sigma_{\vec{n}_A} \otimes \sigma_{\vec{n}_B} | \psi^- \rangle &= \frac{1}{2} \left(\underbrace{\langle \vec{n}_A | \sigma_{\vec{n}_A} | \vec{n}_A \rangle}_{=1} \underbrace{\langle -\vec{n}_A | \sigma_{\vec{n}_B} | -\vec{n}_A \rangle}_{=-\vec{n}_A \vec{n}_B} + \underbrace{\langle \sigma_{\vec{n}_A} \rangle_{-\vec{n}_A}}_{=-1} \underbrace{\langle \sigma_{\vec{n}_B} \rangle_{\vec{n}_A}}_{=\vec{n}_A \vec{n}_B} \right) = \\ &= -\vec{n}_A \vec{n}_B \end{aligned}$$

on observem que és general, doncs $|\psi^-\rangle_{\vec{n}} \forall \vec{n}$ ja que és invariant sota rotacions.

Calculem per exemple $\langle A_0, B_0 \rangle = -n_x n_{B_0} = -\cos\left(\frac{3\pi}{4}\right) = \frac{1}{\sqrt{2}}$ i és fàcil veure que aquest resultat el comparteixen $\langle A_1, B_0 \rangle = \langle A_0, B_1 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}$, però no $\langle A_1, B_1 \rangle$, ja que $\langle A_1, B_1 \rangle = -\cos\left(\frac{\pi}{4}\right) = -\frac{1}{\sqrt{2}}$. Si ara avaluem el promig $\langle B \rangle$ de

¹² Clauser, Horn, Shimony, Holt

la mateixa manera que abans:

$$\langle B \rangle = \langle A_0 B_0 \rangle + \langle A_0 B_1 \rangle + \langle A_1 B_0 \rangle - \langle A_1 B_1 \rangle = \frac{4}{\sqrt{2}} = 2\sqrt{2}$$

on això és més gran que 2, amb la qual cosa hem demostrat el teorema de Bell, el què ens diu que no existeixen les variables ocultes locals en la Mecànica Quàntica.

Per tant, si tenim la llibertat d'escollir 0 o 1, la Mecànica Quàntica no compleix la propietat de localitat¹³.

¹³S'han realitzat diversos experiments per demostrar experimentalment la no localitat de la Mecànica Quàntica. Al llibre esmentat de'n D. Jou, s'exposen qualitativament i de forma il·lustrativa alguns dels experiments més destacats. Per altra banda, el «**BIG BELL TEST**» al ser un experiment posterior a l'edició del llibre no hi surt com a tal, però podeu trobar més informació sobre aquest a <http://thebigbelltest.org>.

Part VI

Mètodes Aproximats

En aquesta darrera part de les notes estudiarem els sistemes físics a partir de mètodes aproximats. En primer lloc estudiarem el mètode variacional, que es basa en que el valor mig del hamiltonià sempre serà més gran que el seu valor propi més petit, on es presentaran diverses funcions de prova per a determinar la funció d'ona que descriu el sistema que estem avaluant. Presentarem les simetries discretes corresponents a l'operador paritat i l'operador d'inversió temporal. Per altra banda, estudiarem la teoria de pertorbacions, primerament independent i després deponents del temps, en el que bàsicament el que fem és introduir un terme potencial que pertorba el sistema amb hamiltonià conegut. Els últims mètodes aproximats que estudiarem de forma molt introductòria són l'aproximació adiabàtica i l'aproximació WKB (Wentzel, Kramers, Brillouin). Aquests mètodes aproximats ens serviran per a determinar hamiltonians i funcions d'ona de sistemes que no sabem resoldre amb exactitud i es poden considerar una aplicació a la teoria Quàntica. És per aquest motiu que, a més a més de l'habilitat pel càlcul, caldrà tenir presents les propietats dels conceptes que hem definit prèviament com les funcions d'ona vistes a la part de Mecànica Ondulatòria o els operadors en representació d'operadors d'escala, spin o de creació i destrucció, que hem vist a la Mecànica Matricial.

Capítol 10

Mètode variacional

El mètode aproximat de teoria més simple és el mètode variacional. Aquest mètode el podem pensar com que si existeix un fonamental E_0 i suposem que $E_0 \leq E^* \leq 0$, on E^* és el paràmetre variacional. Si en aquest cas determinem que $E^* \leq 0$, aleshores existeix un estat lligat. Al cap i a la fi el mètode del variacional és calcular una cota mínima que ens approximi al resultat que volem determinar.

Si formalitzem el mètode del variacional, el teorema del variacional ens diu el següent:

Teorema 10.1. Teorema del Variacional: *Sigui H un hamiltonià. Aleshores, el seu valor mig per a un estat qualsevol ψ és sempre més gran o igual que el valor propi més petit del hamiltonià (E_0):*

$$\langle \hat{H} \rangle_{\psi} \geq E_0 \quad (10.1)$$

Anem a demostrar aquest teorema. Com bé recordem, els vectors propis del hamiltonià compleixen:

$$H |E_n\rangle = E_n |E_n\rangle$$

Aleshores, d'aquests valors propis n'hi haurà un (o més d'un si hi ha degeneració) que serà més petit que els altres, el qual anomenarem E_0 , tal que:

$$E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq E_3 \leq \dots$$

Per altra banda, si definim un estat qualsevol ψ en la base de les energies (per exemple):

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |E_n\rangle$$

podem calcular el valor mig del hamiltonià de forma trivial:

$$\langle \hat{H} \rangle_\psi = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \langle \psi | \left(\sum_n c_n E_n |E_n\rangle \right) = \sum_n |c_n|^2 E_n$$

i com hem dit, l'energia més petita serà E_0 , per tant, o bé serà més gran o, si hi ha degeneració serà igual, per tant:

$$\langle \hat{H} \rangle_\psi = \sum_n |c_n|^2 E_n \geq E_0 \sum_n |c_n|^2 = E_0$$

doncs $\sum_n |c_n|^2 = 1$ si l'estat està normalitzat. Si l'estat no estigués normalitzat, hauríem de dividir entre la norma per a què la condició de mínim es continuï complint:

$$\frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq E_0$$

Aleshores, amb les dues darreres expressions presentades observem que es compleix l'expressió (10.1), demostrant així el teorema del variacional.

Així doncs, un cop hem d'avaluar un sistema quàntic, intentarem determinar una cota superior (però no molt superior) al fonamental a partir d'una funció de prova $\psi_{\vec{\alpha}}(\vec{r})$ que proposarem i que dependrà d'un paràmetre o d'un conjunt de paràmetres variacionals ($\vec{\alpha}_i$) els quals ens hem d'ajudar de les propietats del hamiltonià, de les característiques del sistema com la simetria del hamiltonià¹, etc; per optimitzar els resultats del sistema. Per tant, és important la proposició de l'estat i els paràmetres variacionals per aproximar-nos el màxim al fonamental i així obtenir un resultat que s'ajusti més a la realitat, ja que quan més ben definit estiguin $\{\alpha_i\}$ més ens aproximarem al fonamental.

Havent definit els paràmetres variacionals, podem reexpressar l'equació (10.1) avaluant amb la funció de prova $\psi_\alpha(x)$:

$$\langle \psi_\alpha | \hat{H} | \psi_\alpha \rangle = E_\alpha \geq E_0 \quad (10.2)$$

Un cop avaluat el sistema, per millorar els resultats ens interessarà minimitzar el

¹Aquest aspecte el veurem en la darrera secció del capítol, a simetries discretes.

paràmetre variacional α per determinar el valor propi mínim. Aleshores, aquesta minimització la realitzarem (per un estat no normalitzat) de la següent forma:

$$\min_{\{\alpha_i\}} \frac{\langle \psi_{\alpha_i} | \hat{H} | \psi_{\alpha_i} \rangle}{\langle \psi_{\alpha_i} | \psi_{\alpha_i} \rangle} = E_\alpha \geq E_0 \quad (10.3)$$

d'aquesta manera, quan la funció de prova ψ_{α_i} tingui la dependència funcional correcta, obtindrem el valor exacta de l'energia mínima.

Si ara el que ens interessa és buscar una cota pel primer estat excitat, no podem utilitzar un estat qualsevol, sinó que hem d'agafar un estat ortogonal a l'estat fonamental, tenint:

$$\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle = \sum_{n=0} |c_n|^2 E_n \geq \sum_{n=1} |c_n|^2 E_n \geq E_1 \sum_{n=1} |c_n|^2 = E_1$$

on $c_0 = 0$, ja que al ser l'estat ortogonal al fonamental s'ha de complir que $\langle \psi | \phi \rangle = 0$ i $|\phi\rangle = \sum_{i>0}^n c_i |E_i\rangle$.

En general, si el que volem és acotar un nivell energètic m , hem de fer que l'estat sigui ortogonal a tots els estats propis fins a $m - 1$, és a dir,

$$c_i = 0, \quad i = 1, 2, \dots, m - 1$$

Aleshores, podem utilitzar un operador \hat{B} que ens serviria per saber si l'estat és ortogonal a tots aquests estats, el qual el podem definir com:

$$\hat{B} = \sum_{i=1}^{m-1} |b_i\rangle \langle b_i| \Rightarrow \hat{B} |\psi\rangle = 0 \quad (10.4)$$

Aquesta és tota la teoria que necessitem pel mètode variacional. No obstant això, abans de presentar alguns exemples d'aquest mètode, presentarem el mètode de Rayleigh-Ritz corresponent a les variacions lineals.

10.1 Variacions lineals. Mètode variacional de Rayleigh-Ritz

²Si considerem un estat $|\psi\rangle = \sum_k c_k |k\rangle$, essent c_k un coeficient (paràmetre) i $\{|k\rangle\}$ una base arbitrària. Si avaluem amb el mètode variacional a partir de l'expressió (10.3) obtindrem:

$$\min_{\{c_k\}} \frac{\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} = E_0 \quad (10.5)$$

en aquest cas serà exactament al fonamental, doncs estem avaluant per a tot estat i considerem tota la base.

Ara però, no agafem tota la base, sinó considerem només un subespai de dimensió d i la trunquem, és a dir d_T , de l'espai que ens genera el nostre estat, tal que ara $|\psi\rangle = \sum_{k=1}^{d_T} c_k |k\rangle$. En aquest cas, els nostres paràmetres contribuïran linealment. En aquest cas, (10.5) es convertirà en

$$\min_{\{c_k\}_1^{d_T}} \frac{\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \geq E_0 \quad (10.6)$$

Aleshores, haurem de determinar el valor propi mínim (λ_{min}) del subespai del hamiltonià H corresponent al subespai truncat (H^{Truncat}), de tal forma que

$$\lambda_{min}(H) \leq \lambda_{min}(H^{\text{Truncat}})$$

Això és fàcil veure-ho en una matriu diagonal, on per exemple l'element a_{11} sempre serà més gran o igual que el valor propi mínim de la matriu que avaluem, doncs al considerar un subespai de la matriu general, estem considerant només una regió d'aquesta.

No aprofunditzarem gaire més que el que ja hem fet, però presentarem un exemple de com procedir:

i) Hem de determinar un conjunt d'estats ortogonals a la base del nostre subespai $\{|\phi_k\rangle\}_{k=1}^{d_T}$, doncs d'aquesta manera es complirà $\langle\phi_k|\phi_{k'}\rangle = \delta_{kk'}$.

ii) A partir d'un hamiltonià de l'estil $H = \frac{p^2}{2m} + V(x)$ construïm una matriu

²Per veure més informació sobre aquest mètode variacional, potser pot ser d'utilitat la §17.8. del llibre G. Arfken, H. Weber: *Mathematical Methods For Physics*, 6^a edició.

$\tilde{H} \equiv H^{\text{Truncada}}$ de dimensió $d_T \times d_T$, amb elements d'una matriu

$$H_{kl} = \langle \phi_k | \hat{H} | \phi_l \rangle$$

iii) Si diagonalitzem \tilde{H} i ens quedem amb el valor propi més petit dels obtinguts determinarem, amb total seguretat, que $\lambda_{\min}(\tilde{H}) \geq E_0$.

Ara si, a partir d'aquí començarem a veure exemples de sistemes físics i de com podem aplicar aquest mètode aproximat.

10.2 Oscil·lador harmònic

El potencial de l'oscil·lador harmònic és dels pocs potencials³ que coneixem amb solució exacta. És per aquest motiu que realitzar en primer lloc aquest sistema ens servirà per familiaritzar-nos amb aquest mètode i per treballar amb les funcions de prova.

Així doncs, presentarem tres funcions de prova i veurem quina s'ajusta més al resultat ja conegut i quina és incompatible, avaluant el valor mig del hamiltonià, que com sabem vindrà descrit per:

$$\langle H \rangle = \langle T \rangle + \langle V \rangle = \frac{1}{2m} \langle p^2 \rangle + \frac{m\omega^2}{2} \langle x^2 \rangle \quad (10.7)$$

10.2.1 Primera funció de prova

Presentem la primera funció de prova que presentarem serà una funció que pel seu aspecte (Figura 10.1) podríem deduir que no ens resultarà favorable per obtenir la solució estimada. No obstant això, l'haurem d'avaluar i després interpretar si el resultat és el buscat o no.

Aquesta funció vindrà determinada per

$$\psi_\beta(x) = \begin{cases} 0 & \text{si } |x| \geq \frac{\beta}{2} \\ \sqrt{\frac{3}{\beta^3}} (\beta - 2|x|) & \text{si } |x| \leq \frac{\beta}{2} \end{cases} \quad (10.8)$$

³Juntament amb l'àtom d'hidrogen i el pou infinit

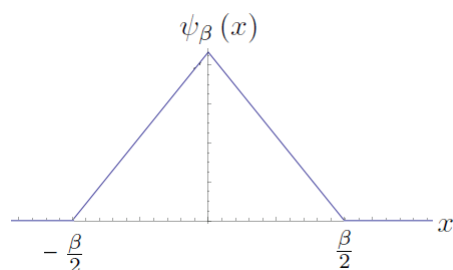


Figura 10.1: Representació gràfica de la primera funció de prova pel potencial harmònic.

essent el paràmetre variacional β . Observem a més a més que la nostra funció d'ona està ben normalitzada, doncs:

$$\langle \psi_\beta | \psi_\beta \rangle = \int |\psi_\beta(x)|^2 dx = \frac{3}{\beta^3} \int_{-\frac{\beta}{2}}^{\frac{\beta}{2}} (\beta - 2|x|)^2 dx = 1$$

Si calculem (10.7), podem avaluar l'energia cinètica i la potencial per separat i després sumar-les. Calculant la potencial primerament:

$$\langle V \rangle = \frac{m\omega^2}{2} \langle x^2 \rangle$$

observem que només ens cal determinar $\langle x^2 \rangle$:

$$\begin{aligned} \langle x^2 \rangle_{\psi_\beta} &= \langle \psi_\beta | x^2 | \psi_\beta \rangle = \frac{3}{\beta^3} \int_{-\frac{\beta}{2}}^{\frac{\beta}{2}} x^2 (\beta - 2|x|)^2 dx = \\ &= \frac{3}{\beta^3} \int_{-\frac{\beta}{2}}^{\frac{\beta}{2}} x^2 (\beta^2 - 4\beta|x| + 4x^2) dx \end{aligned}$$

avaluem-les per separat:

- $\int_{-\frac{\beta}{2}}^{\frac{\beta}{2}} x^2 \beta^2 dx = \frac{1}{3} x^3 \beta^2 \Big|_{-\frac{\beta}{2}}^{\frac{\beta}{2}} = \frac{\beta^5}{12}$
- $\int_{-\frac{\beta}{2}}^{\frac{\beta}{2}} 4x^4 dx = \frac{4}{5} x^5 \Big|_{-\frac{\beta}{2}}^{\frac{\beta}{2}} = \frac{\beta^5}{20}$

- Aquesta la realitzarem amb més detall:

$$\begin{aligned} \int_{-\frac{\beta}{2}}^{\frac{\beta}{2}} -4\beta |x| x^2 dx &= -4\beta \left(\int_0^{\frac{\beta}{2}} x^3 dx - \int_{-\frac{\beta}{2}}^0 x^3 dx \right) = \\ &= -4\beta \left(\int_0^{\frac{\beta}{2}} x^3 dx - \left[- \int_0^{-\frac{\beta}{2}} x^3 dx \right] \right) = \end{aligned}$$

Si ara fem un canvi de variable $x' \equiv -x$, arribarem a l'expressió:

$$-8\beta \int_0^{\frac{\beta}{2}} x^3 dx = -\frac{\beta^5}{8}$$

Aleshores:

$$\langle x^2 \rangle_{\psi_\beta} = \frac{\beta^2}{40}$$

i per tant, el valor esperat de l'energia potencial serà:

$$\langle V \rangle_{\psi_\beta} = m\omega^2 \frac{\beta^2}{80} \quad (10.9)$$

Avaluem ara el terme cinètic. Aquest el podem avaluar de dues maneres les quals presentem a continuació:

1. *Aplicant una \mathbf{p} i realitzar el mòdul*:⁴:

$$\begin{aligned} \langle T \rangle_{\psi_\beta} &= \frac{1}{2m} \langle \psi_\beta | p^2 | \psi_\beta \rangle = \frac{1}{2m} \langle \psi_\beta | \underbrace{p \cdot p}_{-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}} | \psi_\beta \rangle = \frac{1}{2m} \|p | \psi_\beta \rangle\|^2 = \\ &= \frac{1}{2m} \int_{-\infty}^{\infty} dx \left| -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \psi \right|^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \int_{-\frac{\beta}{2}}^{\frac{\beta}{2}} dx \left| \frac{\partial \psi}{\partial x} \right|^2 = \frac{\hbar^2}{m} \int_0^{\frac{\beta}{2}} 2 \frac{3}{\beta^3} dx = \\ &= \frac{6\hbar^2}{m\beta^2} \end{aligned}$$

⁴Una notació important és que la derivada que hem de resoldre al darrer pas pot ser o 1 o -1, depenent de l'interval en que avaluem (10.8), però al fer el mòdul ens és igual l'interval.

2. *Aplicar p^2 i després integrar.* Aquesta és una mica més complicada, doncs hem de fer les dues derivades de la funció i ens caldran coneixements de teoria de distribucions. Aleshores, si realitzem la primera derivada, el punt més complicat serà el següent:

$$\frac{d|x|}{dx} = 2\vartheta(x) - 1$$

on $\vartheta(x)$ és la funció de Heaviside (o funció esglaó) que està definida com:

$$\vartheta(x) = \begin{cases} 0 & x < 0 \\ 1 & x > 0 \end{cases}$$

Així doncs, la primera derivada serà:

$$\frac{d\psi_\beta(x)}{dx} = 4\sqrt{\frac{3}{\beta^3}}\vartheta(x) - 2\sqrt{\frac{3}{\beta^3}}$$

Si ara fem la segona derivada, la teoria de distribucions ens diu que podem definir la derivada d'una distribució com:

$$\langle T', \phi \rangle = -\langle T, \phi' \rangle$$

on la funció ϕ és una funció que s'anul·la a $\pm\infty$. Aleshores, la derivada de la funció esglaó serà:

$$\langle \vartheta', \phi \rangle = -\langle \vartheta, \phi' \rangle = -\int_{-\infty}^{\infty} \vartheta \phi' dx = -\int_0^{\infty} \phi' dx = -\phi(\infty) + \phi(0) = \phi(0)$$

Per tant, veiem que la segona derivada actuarà de la forma:

$$\frac{d\vartheta(x)}{dx} = \begin{cases} 0 & x \neq 0 \\ \infty & x = 0 \end{cases} \equiv \delta(x)$$

és a dir, com una delta. Això té molt de sentit, doncs al haver-hi un canvi bruscat de pendent en el punt 0 de la funció de Heaviside, per tant serà infinit i a la resta, al ser constant serà zero.

Finalment, la segona derivada ens quedarà com:

$$\psi_\beta'' \equiv \frac{d^2\psi_\beta(x)}{dx^2} = -4\sqrt{\frac{3}{\beta^3}}\delta(x)$$

Aleshores:

$$\langle T \rangle_{\psi_\beta} = -\frac{\hbar^2}{2m} \int \psi_\beta^* \psi_\beta'' dx = \frac{4 \cdot 3 \hbar^2}{2m\beta^3} \int (\beta - 2|x|) \delta(x) dx = \frac{6\hbar^2}{m\beta^2}$$

Per tant, escollim el camí que escollim, el valor esperat de l'energia cinètica serà:

$$\langle T \rangle = \frac{6\hbar^2}{m\beta^2} \quad (10.10)$$

Aleshores, el valor mig del hamiltonià vindrà determinat per la suma de (10.9) i (10.10):

$$E_\beta = \langle H \rangle = \langle T \rangle + \langle V \rangle = \frac{6\hbar^2}{m\beta^2} + m\omega^2 \frac{\beta^2}{80} \quad (10.11)$$

Ara un cop determinat el valor esperat, el mètode variacional ens diu que hem de minimitzar. Per fer-ho, hem de derivar el valor esperat respecte el paràmetre variacional i igualar a zero:

$$\frac{\partial E_\beta}{\partial \beta} = -\frac{12\hbar^2}{m\beta^3} + \frac{m\omega^2\beta}{40} = 0$$

Aleshores, el nostre $\beta_{\min} \equiv \beta^*$ serà:

$$\beta^* = \left(\frac{480\hbar^2}{m^2\omega^2} \right)^{1/4} = 2 \left(\frac{30\hbar^2}{m^2\omega^2} \right)^{1/4} \quad (10.12)$$

Si ara introduïm aquest paràmetre a l'expressió (10.11) obtindrem:

$$E_{\beta^*} = \sqrt{\frac{3}{10}} \hbar\omega = 0.58\hbar\omega > \frac{1}{2}\hbar\omega$$

Observem que, malgrat que la funció de prova ens semblava una mica descabellada, el resultat s'aproxima bastant al valor exacte. Per tant, encara que sabem que es pot solucionar exactament, aquesta funció de prova seria força adequada per a descriure el potencial harmònic; ja que a més a més estem per sota del primer estat excitat i molt poc per sobre del fonamental.

10.2.2 Segona funció de prova

Considerem ara la funció de prova representada a la Figura 10.2. i amb una expressió:

$$\psi_\gamma(x) = \left(\frac{4\gamma^3}{\pi}\right)^{1/4} x e^{-\frac{\gamma}{2}x^2} \quad (10.13)$$

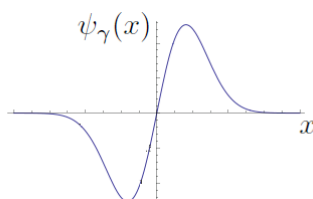


Figura 10.2: Representació de la segona funció de prova.

Observem que aquesta funció ens fa recordar a una funció d'ona imparell, que correspon als estats imparells de l'oscil·lador harmònic. Si fem ús del que ja sabem i el que hem après al llarg del curs, aquesta funció d'ona ens recorda més a la funció d'ona del primer estat excitat que no pas el fonamental. No obstant això, anem a realitzar els càlculs i discutim-ho.

Si calculem el valor esperat de l'energia potencial, haurem de calcular el valor esperat de x^{25} :

$$\begin{aligned} \langle \psi_\gamma | x^2 | \psi_\gamma \rangle &= \sqrt{\frac{4\gamma^3}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} x^4 e^{-\gamma x^2} dx = \sqrt{\frac{4\gamma^3}{\pi}} \frac{3}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\gamma^5}} = \\ &= \frac{3}{2\gamma} \end{aligned}$$

Aleshores, el terme potencial serà:

$$\langle \psi_\gamma | V | \psi_\gamma \rangle = \frac{3m\omega^2}{4\gamma} \quad (10.14)$$

⁵On utilitzarem la integral tabulada $\int_{-\infty}^{\infty} x^4 e^{-ax^2} dx = \frac{3}{4} \sqrt{\frac{\pi}{a^5}}$

Per altra banda, el terme cinètic el calcularem aplicant una p i realitzant el mòdul:

$$\begin{aligned}
 \langle T \rangle_{\psi_\gamma} &= \frac{1}{2m} \langle \psi_\gamma | p^2 | \psi_\gamma \rangle = \frac{1}{2m} \langle \psi_\gamma | \underbrace{p \cdot p}_{-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}} | \psi_\gamma \rangle = \frac{1}{2m} \|p | \psi_\gamma \rangle\|^2 = \\
 &= \frac{1}{2m} \int_{-\infty}^{\infty} dx \left| -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \psi_\gamma \right|^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \int_{-\infty}^{\infty} dx \left| \frac{\partial \psi_\gamma}{\partial x} \right|^2 = \\
 &= \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{4\gamma^3}{\pi} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} \left| e^{-\frac{\gamma}{2}x^2} - \gamma x^2 e^{-\frac{\gamma}{2}x^2} \right|^2 dx = \\
 &= \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{\gamma^3}{\pi} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\gamma x^2} |1 - \gamma x^2|^2 dx
 \end{aligned}$$

Anem a resoldre amb calma aquesta integral. Si desenvolupem el mòdul quadrat podem descomposar la integral com a suma d'integrals:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\gamma x^2} |1 - \gamma x^2|^2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\gamma x^2} dx + \gamma^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\gamma x^2} x^4 dx - 2\gamma \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\gamma x^2} dx =$$

Si les resoltem una a una⁶:

$$= \sqrt{\frac{\pi}{\gamma}} + \frac{3}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\gamma}} - \sqrt{\frac{\pi}{\gamma}} = \frac{3}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\gamma}}$$

Aleshores:

$$\langle T \rangle_{\psi_\gamma} = \frac{3\hbar^2\gamma}{4m}$$

Finalment, obtenim el valor esperat del hamiltonià com:

$$E_\gamma = \langle H \rangle = \langle T \rangle + \langle V \rangle = \frac{3\hbar^2\gamma}{4m} + m\omega^2 \frac{3}{4\gamma} \quad (10.15)$$

⁶En aquest cas farem servir les integrals tabulades següents:

$$\begin{aligned}
 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx &= \sqrt{\frac{\pi}{a}} \\
 \int_{-\infty}^{\infty} x^4 e^{-ax^2} dx &= \frac{3}{4} \sqrt{\frac{\pi}{a^5}} \\
 \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-ax^2} dx &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a^3}}
 \end{aligned}$$

Si ara minimitzem:

$$\frac{\partial E_\gamma}{\partial \gamma} = \frac{3\hbar^2}{4m} - \frac{3m\omega^2}{4\gamma^2} = 0$$

Per tant,

$$\gamma^* = \frac{m\omega}{\hbar} \quad (10.16)$$

i la nostra energia mínima serà:

$$E_{\gamma^*} = \frac{3}{2}\hbar\omega > E_0$$

De fet, aquesta energia és la corresponent al primer estat excitat. Això és degut a que com la funció de prova és imparell, tindrem que $\langle \psi_\gamma | \phi_0 \rangle = 0$, i per tant ens dóna una cota superior al primer estat excitat que al minimitzar sobre el nostre paràmetre variacional γ determinem exactament la funció d'ona del primer estat excitat, tal que $E_{\gamma^*} = E_1$.

10.2.3 Tercera funció de prova

La tercera funció de prova que proposarem és una funció d'ona gaussiana, definida com:

$$\psi_\alpha(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\frac{1}{2}\alpha x^2} \quad (10.17)$$

El fet de conèixer la solució exacta de l'oscil·lador harmònic i saber que en l'estat fonamental la funció d'ona és una gaussiana, ens fa predir que en aquest cas estarem en el cas en que la solució és igual al fonamental. En efecte, el nostre paràmetre variacional estarà perfectament definit i consegüentment determinarem el valor exacte de l'energia mínima. Veiem-ho:

$$\begin{aligned} \langle \psi_\alpha | x^2 | \psi_\alpha \rangle &= \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2\alpha} \Rightarrow \\ \Rightarrow \langle V \rangle_{\psi_\alpha} &= \frac{m\omega^2}{4\alpha} \end{aligned}$$

i

$$\begin{aligned}
\langle T \rangle_{\psi_\alpha} &= \frac{1}{2m} \|p|\psi_\alpha\rangle\|^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \int_{-\infty}^{\infty} dx \left| \frac{\partial \psi_\alpha}{\partial x} \right|^2 = \\
&= \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} \left| -\alpha x e^{-\frac{\alpha}{2} x^2} \right|^2 dx = \\
&= \frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m} \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} x^2 dx = \frac{\hbar^2}{4m} \alpha
\end{aligned}$$

i per tant:

$$E_\alpha = \langle H \rangle = \langle T \rangle + \langle V \rangle = \frac{\hbar^2 \alpha}{4m} + \frac{m\omega^2}{4\alpha} \quad (10.18)$$

Si ara minimitzem:

$$\frac{\partial E_\alpha}{\partial \alpha} = \frac{\hbar^2}{4m} - \frac{m\omega^2}{4\alpha^2} = 0$$

Per tant,

$$\alpha^* = \frac{m\omega}{\hbar} \quad (10.19)$$

i la nostra energia mínima serà:

$$E_{\alpha^*} = \frac{\hbar\omega}{2} = E_0$$

On efectivament obtenim el resultat exacte, tal i com havíem predit.

10.3 Àtom d'hidrogen

Hem vist que el mètode variacional per l'oscil·lador harmònic és un cas instructiu, d'entrenament i força acadèmic; doncs al conèixer el resultat i la funció d'ona correcta podem determinar l'aproximació més òptima possible: l'exacta. En el cas de l'àtom d'hidrogen també coneixem el resultat exacte i, per tant, també ens servirà per anar agafant musculatura a l'hora de treballar els sistemes posteriors. Per fer-lo més simple, negligem l'spin, obtenint un resultat corresponent a un $l = 0$. Aleshores, com no considerarem l'spin, la nostra funció d'ona i la seva solució tindrà únicament contribució radial (la angular no contribueix) i hem de fer que s'anul·li a l'infinit. Per tant, la nostra funció de prova pot tenir una pinta de l'estil:

$$\psi_\delta(r) = \left(\frac{\delta^3}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} e^{-\frac{\delta r}{a_0}} \quad (10.20)$$

A continuació, hem de procedir de la mateixa manera que hem realitzat per l'oscil·lador harmònic, és a dir, per avaluar (10.2) calcularem el valor esperat de l'energia cinètica i el del potencial per després sumar-les i obtenir el valor esperat del hamiltonià.

Si ho realitzem d'aquesta manera, el potencial vindrà determinat per un potencial de Coulomb i per tant:

$$\langle V \rangle_{\psi_\delta} = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\delta^3}{\pi a_0^3} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{r} e^{-2\frac{\delta r}{a_0}} dr =$$

fent servir la relació (5.100)⁷, sabent que $n = 1$ i tenint en compte que ara la nostra normalització no és proporcional a una potència de $\frac{1}{a_0}$ sinó a una potència de $\frac{\delta}{a_0}$, ens podem estalviar calcular la integral, obtenint:

$$\langle V \rangle_{\psi_\delta} = \frac{-e^2\delta}{4\pi\epsilon_0 a_0} \quad (10.21)$$

Si ara avaluem l'energia cinètica tindrem:

$$\begin{aligned} \langle T \rangle_{\psi_\delta} &= \left\langle -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right\rangle_{\psi_\delta} = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_\delta^* \nabla^2 \psi_\delta dV = \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \int_{-\infty}^{\infty} |\nabla \psi_\delta|^2 dV = \end{aligned}$$

on hem utilitzat la relació següent (si $\psi \rightarrow 0$ a S):

$$\oint (\phi^* \nabla \phi) d\vec{S} = \int \nabla \cdot (\phi^* \nabla \phi) dV = \int \phi^* \nabla^2 \phi dV + \int (\nabla \phi)^* \cdot (\nabla \phi) dV = 0$$

Recordant el jacobià en un diferencial de volum com $dV = r^2 \sin(\theta) dr d\theta d\varphi$ per tal d'integrar-ho⁸:

$$= \langle T \rangle_{\psi_\delta} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\delta^3}{\pi a_0^3} \frac{\delta^2}{a_0^2} 4\pi \int_0^\infty r^2 e^{-2\frac{\delta r}{a_0}} dr =$$

⁷La recordem: $\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \frac{1}{a_0 n^2}$

⁸Per resoldre la integral haurem de necessitar la integral tabulada:

$$\int_0^\infty r^n e^{-ar} dr = \frac{n!}{a^{n+1}}$$

$$= 2 \frac{\hbar^2 \delta^5}{m a_0^5} \int_0^\infty r^2 e^{-2\frac{\delta r}{a_0}} dr = 2 \frac{\hbar^2 \delta^5}{m a_0^5} \frac{2a_0^3}{8\delta^3} = \frac{\hbar^2 \delta^2}{2m a_0^2}$$

Finalment, el valor esperat del hamiltonià serà:

$$E_\delta = \langle H \rangle_{\psi_\delta} = \frac{\hbar^2 \delta^2}{2m a_0^2} - \frac{e^2 \delta}{4\pi\epsilon_0 a_0} \quad (10.22)$$

Minimitzant:

$$\frac{\partial E_\delta}{\partial \delta} = \frac{\hbar^2 \delta}{m a_0^2} - \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = 0$$

Per tant, el paràmetre variacional òptim serà

$$\delta^* = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{a_0 m}{\hbar^2} = 1 \quad (10.23)$$

Substituint (10.23) a (10.22) la nostra energia mínima serà:

$$E_{\delta^*} = -\frac{1}{2} \frac{e^4 m}{16\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2}$$

Si ara utilitzem el primer radi de Bohr, que el vam definir al primer capítol com $a_0 \equiv \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2}$, aïllant $\hbar^2 = \frac{me^2 a_0}{4\pi\epsilon_0}$ i substituint a l'energia mínima, obtindrem:

$$E_{\delta^*} = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \equiv -Ry \quad (10.24)$$

Observem que obtenim l'energia en funció del Rydberg, que és la unitat designada per l'estat fonamental de l'àtom d'hidrogen, per tant, obtenim el resultat exacte de l'energia mínim. Té sentit que l'haguem obtingut, doncs encara que no haguem considerat la contribució de l'spin, ja sabíem la solució exacta de la funció d'ona corresponent a l'estat fonamental de l'àtom d'hidrogen.

10.4 Àtom d'Heli (He)

L'àtom d'heli serà el primer sistema que avaluarem del qual no sabem el resultat exacte. En aquest cas, el mètode variacional agafarà sentit en el punt de vista que fins ara l'hem comprovat amb sistemes dels què ja en sabíem el resultat i que eren més aviat acadèmics.

Per simplificar el problema, estudiarem el cas d'un àtom d'heli amb dos electrons. Aleshores el que tindrem serà un sistema compost de dues partícules (electrons), la qual cosa, ens serà favorable recordar aspectes teòrics de la part

anterior de les notes.

El primer que hem de fer és definir el hamiltonià. Aquest el podem definir com la suma dels hamiltonians de cada electró juntament amb un potencial d'interacció corresponent a la interacció coulombiana entre els electrons, és a dir:

$$H = H_1 + H_2 + V_{int} \quad (10.25)$$

Aleshores, aquests termes ens vindran definits per:

$$H_1 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1}$$

$$H_2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2}$$

$$V_{int} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

Si introduïm tots aquests hamiltonians a (10.25) obtindrem:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \quad (10.26)$$

Els electrons com bé sabem són fermions i, com ja hem vist al capítol anterior, els fermions no els hi agrada estar al mateix estat. En aquest cas, també sabem de la teoria de sistemes compostos, que si estan al mateix nivell energètic - que és el nostre cas - han de tenir spins diferents per complir les condicions de antisimetria, tenint que l'estat que descriu aquesta situació dels spins és l'estat singlet:

$$|\psi^-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$$

Per tant, la nostra funció de prova serà de l'estil:

$$|\psi\rangle = |\psi\rangle_{r_1, r_2} \otimes |\psi^-\rangle$$

Aleshores, com ja vàrem comentar a l'inici del capítol, a l'hora d'escollir una funció de prova, sempre hem de respectar les condicions de contorn i la simetria del problema. Per exemple, en un pou de potencial o un oscil·lador harmònic, entre altres; disposem d'una simetria en el hamiltonià que fa que la funció d'ona hagi de ser simètrica. En el nostre cas, com els electrons són fermions a l'hora de definir la nostra funció d'ona haurem de imposar la antisimetria. Per tant, una part de la funció d'ona proposada serà semblant a la de l'àtom d'hidrogen

però per dos electrons, essent aquesta:

$$\psi_{\beta}(r_1, r_2) = \left(\frac{\beta^3}{\pi a_0^3} \right) e^{-\frac{\beta r_1}{a_0}} e^{-\frac{\beta r_2}{a_0}}$$

Tenint la funció de prova com:

$$\psi_{\beta} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\beta^3}{\pi a_0^3} \right) e^{-\frac{\beta r_1}{a_0}} e^{-\frac{\beta r_2}{a_0}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (10.27)$$

Ara el que realitzarem és comparar l'estat fonamental (dos electrons orbitant al nucli) amb un estat d'un electró orbitant i un electró al nucli. D'aquesta manera, sabem que la forma general de l'estat d'un electró que gira al voltant d'un nucli atòmic de Z protons és:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{Zr}{a_0}}$$

el que ens informa que el nostre paràmetre variacional β ha d'estar relacionat amb la càrrega efectiva del nucli atòmic.

A continuació, avaluarem el valor esperat del hamiltonià procedint de la mateixa manera que ho hem fet fins ara. Si calculem el valor esperat dels diferents hamiltonians que componen el que estem avaluant, observem que podem aprofitar els resultats obtinguts per l'àtom d'hidrogen, tenint que per la partícula 1:

$$\begin{aligned} \langle T_1 \rangle_{\psi_{\beta}(r_1, r_2)} &= \left\langle -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 \right\rangle_{\psi_{\beta}(r_1, r_2)} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\beta^2}{a_0^2} \\ \langle V_1 \rangle_{\psi_{\beta}(r_1, r_2)} &= \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \frac{1}{r_1} \right\rangle_{\psi_{\beta}(r_1, r_2)} = \frac{-Ze^2\beta}{4\pi\epsilon_0 a_0} \end{aligned}$$

Aleshores, el valor esperat del hamiltonià de l'electró 1 vindrà determinat per l'expressió (10.22):

$$\langle H_1 \rangle_{\psi_{\beta}(r_1, r_2)} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\beta^2}{a_0^2} - \frac{Ze^2\beta}{4\pi\epsilon_0 a_0} \quad (10.28)$$

i de la mateixa forma per l'electró 2:

$$\begin{aligned} \langle T_2 \rangle_{\psi_{\beta}(r_1, r_2)} &= \left\langle -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 \right\rangle_{\psi_{\beta}(r_1, r_2)} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\beta^2}{a_0^2} \\ \langle V_2 \rangle_{\psi_{\beta}(r_1, r_2)} &= \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \frac{1}{r_2} \right\rangle_{\psi_{\beta}(r_1, r_2)} = \frac{-Ze^2\beta}{4\pi\epsilon_0 a_0} \end{aligned}$$

i finalment:

$$\langle H_2 \rangle_{\psi_\beta(r_1, r_2)} = \frac{\hbar^2 \beta^2}{2m a_0^2} - \frac{Z e^2 \beta}{4\pi \epsilon_0 a_0} \quad (10.29)$$

Per altra banda, el terme d'interacció és més complicat d'avaluar i és per aquest motiu que el presentarem amb tot el detall. Si avaluem el valor esperat, coneixent la forma general de l'estat d'un electró que gira al voltant d'un nucli atòmic de Z protons, obtindrem:

$$\left\langle \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right\rangle_{\psi_\beta} = \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} \left(\frac{\beta^3}{\pi a_0^3} \right)^2 \int \frac{e^{-2\frac{\beta(r_1+r_2)}{a_0}}}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{r}_2 \quad (10.30)$$

si suposem que mantenim \vec{r}_1 fixat (Vegeu Figura 10.3.) podem orientar \vec{r}_2 a l'eix de coordenades de manera que l'eix polar es troba al llarg de l'elecció de \vec{r}_1 .

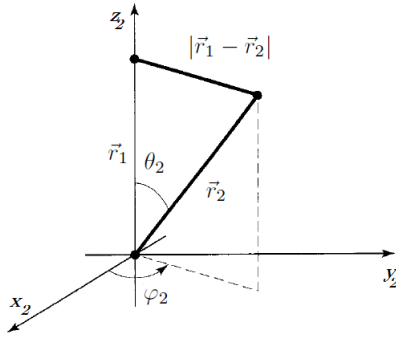


Figura 10.3: Elecció de coordenades per \vec{r}_2 per resoldre la integral

Per tant, per la llei del cosinus obtenim:

$$|\vec{r}_1 - \vec{r}_2| = \sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos(\theta_2)}$$

Aleshores, podem definir la integral que actua sobre l'espai de l'electró 2 tenint l'1 fixat:

$$I_2 \equiv \int \frac{e^{-2\beta \frac{r_2}{a_0}}}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^3 \vec{r}_2 = \int \frac{e^{-2\beta \frac{r_2}{a_0}}}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos(\theta_2)}} r_2^2 \sin(\theta_2) dr_2 d\theta_2 d\varphi_2 =$$

La integral corresponent al diferencial de φ_2 és trivial, doncs dóna 2π . Per altra banda, la integral polar és més complicada:

$$\int_0^\pi \frac{\sin(\theta_2)}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos(\theta_2)}} d\theta_2 = \left. \frac{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos(\theta_2)}}{r_1 r_2} \right|_0^\pi =$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{1}{r_1 r_2} \left(\sqrt{r_1^2 + r_2^2 + 2r_1 r_2} - \sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2} \right) = \\
 &= \frac{1}{r_1 r_2} [(r_1 + r_2) - |r_1 - r_2|] = \begin{cases} \frac{2}{r_1} & ; \text{si } r_2 < r_1 \\ \frac{2}{r_2} & ; \text{si } r_2 > r_1 \end{cases}
 \end{aligned}$$

si considerem arbitràriament que $r_2 > r_1$, la integral I_2 ens quedarà:

$$\begin{aligned}
 I_2 &= 4\pi \left(\frac{1}{r_2} \int_0^{r_2} r_1^2 e^{-2\beta \frac{r_1}{a_0}} dr_1 + \int_{r_2}^{\infty} r_1 e^{-2\beta \frac{r_1}{a_0}} dr_1 \right) = \\
 &= \frac{\pi a_0^3}{\beta^3 r_2} \left[1 - \left(1 + \frac{2r_2}{a_0} \right) e^{-2\beta \frac{r_2}{a_0}} \right]
 \end{aligned}$$

Si ara tornem a l'expressió (10.30):

$$\left\langle \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right\rangle_{\psi_\beta} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{\beta^3}{\pi a_0^3} \right) \int \left[1 - \left(1 + \frac{2r_2}{a_0} \right) e^{-2\beta \frac{r_2}{a_0}} \right] e^{-2\beta \frac{r_2}{a_0}} r_2 \sin(\theta_2) dr_2 d\theta_2 d\varphi_2$$

La part angular serà trivial (4π), i la radial serà:

$$\int_0^{\infty} \left[r e^{-2\beta \frac{r}{a_0}} - \left(r + \frac{2r^2}{a_0} \right) e^{-4\beta \frac{r}{a_0}} \right] dr = \frac{5a_0^2}{32\beta^2}$$

que ajuntant-ho tot, obtenim finalment:

$$\langle V_{int} \rangle_{\psi_\beta} = \left\langle \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right\rangle_{\psi_\beta} = \frac{5\beta}{8a_0} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) = \frac{5}{4} \beta R_y \quad (10.31)$$

Finalment, el valor esperat del nostre hamiltonià serà la suma de (10.28), (10.29) i (10.31):

$$\begin{aligned}
 E_\beta &= \langle H \rangle_{\psi_\beta} = 2 \frac{\hbar^2 \beta^2}{2m a_0^2} - 2 \frac{Z e^2 \beta}{4\pi\epsilon_0 a_0} + \frac{5\beta}{8a_0} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) = \\
 &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \left(\beta^2 + \left(-2Z + \frac{5}{8} \right) \beta \right) = +2R_y \beta \left(\beta - 2 \left(Z - \frac{5}{16} \right) \right) = \\
 &= 2R_y \left(\beta^2 - \frac{27}{8} \beta \right)
 \end{aligned}$$

On en el darrer pas hem introduït $Z = 2$. De fet, el terme $(Z - \frac{5}{16}) \equiv Z_{eff}$, tenint que el factor $\frac{5}{16}$ és degut a l'apantallament elèctric de la càrrega al nucli (*electric shielding*).

Si ara minimitzem:

$$\frac{\partial E_\beta}{\partial \beta} = 2\text{Ry} \left(2\beta - \frac{27}{8} \right) = 0 \Rightarrow \beta^* = \frac{27}{16}$$

Aleshores, la nostra energia mínima variacional serà:

$$E_{\beta^*} = -5.69 \text{ Ry} \quad (10.32)$$

de fet, el resultat que hem obtingut és força proper al valor que s'ha mesurat experimentalment:

$$E_{\text{exp}}^{(2e^-)} = -5.81 \text{ Ry}$$

A més a més, observem que el valor òptim pel nostre paràmetre variacional és exactament $\beta^* = Z_{\text{eff}}$, tal i com havíem intuït que havia d'estar relacionat amb la càrrega efectiva del nucli. Per altra banda l'energia òptima la podríem haver expressat com:

$$E_{\beta^*} = -2Z_{\text{eff}}^2 \text{ Ry} \quad (10.33)$$

Si a partir de (10.33) estudiessim el cas del Liti ionitzat Li^+ , és a dir $Z = 3$, l'energia que determinariem (mínima variacional i experimental) és:

$$Li^+(Z = 3) = \begin{cases} E_{\beta^*} & = -14.4 \text{ Ry} \\ E_{\text{exp}} & = -14.5 \text{ Ry} \end{cases}$$

Observem que amb un àtom més pesat (Z més gran) el resultat que obtindrem serà encara més proper al experimental. Un altre exemple, com per exemple el Beril·li, tindriem:

$$Be^{++}(Z = 4) = \begin{cases} E_{\beta^*} & = -27.2 \text{ Ry} \\ E_{\text{exp}} & = -27.3 \text{ Ry} \end{cases}$$

Tanmateix podem aproximar l'energia de l'estat fonamental d'un àtom d'hidrogen amb dos electrons, obtenint una energia de $E_{\text{min}} = -0.945 \text{ Ry}$, essent aquesta més gran que l'energia de l'estat fonamental de l'àtom d'hidrogen, podent fent-nos pensar que és un estat menys estable. No obstant això, com no podem afirmar si és o no estable sense fer més mesures experimentals, hauríem de millorar la nostra funció d'ona de prova, trobant que H^- té un únic estat lligat amb una energia mínima $E_{\text{min}} \lesssim 1 \text{ Ry}$, afirmant que és estable.

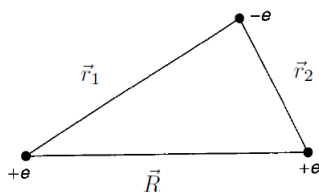


Figura 10.4: Representació esquemàtica d'una molècula d'hidrogen ionitzada.

10.5 Molècula d'hidrogen ionitzada

A continuació presentem l'estudi de l'aproximació de l'energia de l'estat fonamental per una molècula d'hidrogen ionitzada (H_2^+). El que tenim és dos protons separats que es comporten com dos pous de potencial per a l'electró. En aquest cas, si considerem que els protons estan fixats i separats entre ells una distància R , el hamiltonià serà:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) \quad (10.34)$$

D'aquesta manera, etiquetem la \vec{r}_1 com la distància amb origen al protó 1 (igualmente pel protó 2) tal que compleixen la relació espacial $\vec{r}_1 = \vec{R} + \vec{r}_2$ (Vegeu Figura 10.4).

Aquesta aproximació és la que es coneix com l'**aproximació de Born-Oppenheimer** (1927). Així doncs, l'aproximació va ser proposada al no poder resoldre matemàticament de manera exacta l'equació de Schrödinger per a molècules⁹. L'essència ja l'hem comentada abans de presentar l'aproximació, però bàsicament van observar que la massa del protó, als nuclis atòmics, és molt més elevada que la dels electrons, per la qual cosa les seves velocitats són molt més petites que la dels electrons. Aleshores, van proposar separar el moviment dels nuclis, que resten pràcticament en repòs i el moviment dels electrons que se situen al voltant dels seus nuclis. Així doncs, el que presenten és una funció d'ona radial que depèn de la distància de l'electró \vec{r}_e i la de la separació entre els protons \vec{R} , tal que l'electró es relaxa a l'estat fonamental instantani i la seva funció d'ona actua en un subespai de Hilbert diferent al dels protons. Matemàticament el que tindriem és:

$$\psi(\vec{r}_e, \vec{R}) = \psi(\vec{r}_e) \otimes \psi(\vec{R})$$

separant la part electrònica de la protònica.

Suposem doncs, que en el nostre sistema $R \rightarrow \infty$. En aquest cas les funci-

⁹És el que es coneix com a problema dels tres cossos.

ons pròpies seran:

$$\begin{cases} \psi_0(\vec{r}_1) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r_1}{a_0}}; & \text{L'electró es troba al voltant del protó 1} \\ \psi_0(\vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r_2}{a_0}}; & \text{L'electró es troba al voltant del protó 2} \end{cases}$$

Aleshores, la funció del sistema que estem avaluant serà una combinació lineal d'ambdues funcions¹⁰:

$$\psi(\vec{r}) = \alpha\psi_0(\vec{r}_1) + \beta\psi_0(\vec{r}_2)$$

Observem, però, que per simetria no ens calen els coeficients α i β , doncs estarà en ambdós per igual, per tant:

$$\psi(\vec{r}) = \gamma(\psi_0(\vec{r}_1) \pm \psi_0(\vec{r}_2)) \quad (10.35)$$

Aquesta serà doncs, la nostra funció d'ona de prova per l'àtom d'hidrogen ionitzat i el nostre paràmetre variacional serà la distància fixada R . Aleshores, per avaluar l'expressió (10.3) corresponent al nostre sistema, abans de calcular els valors esperats necessitarem normalitzar la funció:

$$\langle \psi | \psi \rangle = |\gamma|^2 \left(\int |\psi_0(\vec{r}_1)|^2 d^3r + \int |\psi_0(\vec{r}_2)|^2 d^3r \pm 2 \int \psi_0(\vec{r}_1) \psi_0(\vec{r}_2) d^3r \right) = 1$$

Observem que les dues primeres integrals són 1, doncs estem solapant el mateix estat i són estats ortogonals i ben normalitzats, però el solapament $\langle \psi_0(\vec{r}_1) | \psi_0(\vec{r}_2) \rangle$ no sabem el que dóna al actuar en dos subespais diferents. Aleshores, abans de res, hem de redefinir \vec{r}_1 i \vec{r}_2 en funció d'altres paràmetres. Per fer-ho utilitzarem el mateix raonament que el realitzat en la Figura 10.3. deixant \vec{r}_1 fixat i expressant \vec{r}_2 per la regla del cosinus. La situació d'aquest sistema la trobem representada a la Figura 10.5.

Aleshores, el que obtenim és:

$$r_1 = r; \quad r_2 = \sqrt{r^2 + R^2 - 2rR \cos(\theta)}$$

Per tant, la integral que hem de resoldre es redueix a:

$$\begin{aligned} \langle \psi_0(\vec{r}_1) | \psi_0(\vec{r}_2) \rangle &= \frac{1}{\pi a_0^3} \int e^{-\frac{(r_1+r_2)}{a_0}} dV = \\ &= \frac{1}{\pi a_0^3} \int e^{-\frac{r}{a_0}} e^{-\frac{\sqrt{r^2+R^2-2rR \cos(\theta)}}{a_0}} r^2 \sin(\theta) dr d\theta d\varphi \end{aligned}$$

¹⁰Això és el que els químics anomenen LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals), doncs estem expressant la funció de la molècula amb una combinació lineal dels orbitals atòmics.

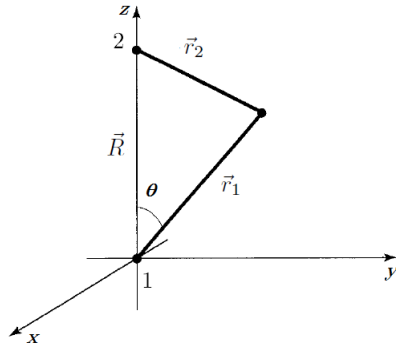


Figura 10.5: Representació de les coordenades de la posició de cada protó per avaluar el solapament entre les funcions d'ona d'aquests.

Al no tenir dependència explícita de φ la integral d'aquest paràmetre és trivial (2π). Si ara avaluem la integral de la coordenada polar mantenint r constant, ens serà favorable realitzar el següent canvi de variable:

$$y \equiv \sqrt{r^2 + R^2 - 2rR \cos(\theta)} \Rightarrow d(y^2) = 2y dy = 2rR \sin(\theta) d\theta$$

Per tant, la integral en la coordenada polar serà:

$$\begin{aligned} \int_0^\pi e^{-\frac{\sqrt{r^2 + R^2 - 2rR \cos(\theta)}}{a_0}} r^2 \sin(\theta) dr d\theta d\varphi &= \frac{1}{rR} \int_{|r-R|}^{r+R} e^{-\frac{y}{a_0}} y dy = \\ &= -\frac{a_0}{rR} \left[e^{-\frac{(r+R)}{a_0}} (r+R+a_0) - e^{-\frac{|r-R|}{a_0}} (|r-R|+a_0) \right] \end{aligned}$$

i si ara integrem respecte r introduïnt els valors obtinguts per la integral polar i per l'azimutal (2π):

$$\begin{aligned} \langle \psi_0(\vec{r}_1) | \psi_0(\vec{r}_2) \rangle &= \frac{2}{a_0^2} \left[-e^{-\frac{R}{a_0}} \int_0^\infty (r+R+a_0) e^{-\frac{2r}{a_0}} r dr + \right. \\ &\left. + e^{-\frac{R}{a_0}} \int_0^R (R-r+a_0) r dr + e^{\frac{R}{a_0}} \int_R^\infty (r-R+a_0) e^{-\frac{2r}{a_0}} r dr \right] \end{aligned}$$

havent de separar la integral en dos a causa del valor absolut que hi havia - tal i com havíem fet en la primera funció de prova de l'oscil·lador harmònic -. Si integrem el solapament i simplificant termes, obtindrem:

$$I_{12} \equiv \langle \psi_0(\vec{r}_1) | \psi_0(\vec{r}_2) \rangle = e^{-\frac{R}{a_0}} \left[1 + \left(\frac{R}{a_0} \right) + \frac{1}{3} \left(\frac{R}{a_0} \right)^2 \right]$$

Introduïnt aquest valor en el càlcul de la normalització:

$$\langle \psi | \psi \rangle = |\gamma|^2 (1 + 1 \pm 2I_{12}) = 1$$

obtenint:

$$|\gamma|^2 = \frac{1}{2(1 \pm I_{12})} \quad (10.36)$$

Un cop obtinguda la normalització corresponent de la nostra funció de prova, anem a calcular el valor esperat del hamiltonià. Si recuperem els resultats obtinguts per l'àtom d'hidrogen, ja sabem que:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \right) \psi_0(r_1) = E_1 \psi_0(r_1)$$

amb $E_1 = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \equiv -Ry$. El resultat pel protó a r_2 seguirà el mateix resultat, tenint que:

$$H\psi = \gamma \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \right) (\psi_0(r_1) \pm \psi_0(r_2)) =$$

si operem una mica i sabent com actua $\psi_0(r_1)$ - igualment pel protó a r_2 - sobre el hamiltonià:

$$= E_1 \psi(r) - \gamma \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_2} \psi_0(r_1) \pm \frac{1}{r_1} \psi_0(r_2) \right)$$

Si realitzem el valor esperat del hamiltonià, obtenim:

$$\langle H \rangle = E_1 - 2|\gamma|^2 \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \right) \left[\langle \psi_0(r_1) | \frac{a_0}{r_2} | \psi_0(r_1) \rangle \pm \langle \psi_0(r_1) | \frac{a_0}{r_1} | \psi_0(r_2) \rangle \right]$$

on es pot veure que hem suposat per simetria:

$$\langle \psi_0(r_1) | \frac{a_0}{r_2} | \psi_0(r_1) \rangle = \langle \psi_0(r_2) | \frac{a_0}{r_1} | \psi_0(r_2) \rangle$$

i

$$\langle \psi_0(r_1) | \frac{a_0}{r_1} | \psi_0(r_2) \rangle = \langle \psi_0(r_1) | \frac{a_0}{r_2} | \psi_0(r_2) \rangle$$

Per altra banda, si introduïm les definicions de E_1 i la del terme directe (o integral directa) definit com:

$$D \equiv \langle \psi_0(r_1) | \frac{a_0}{r_2} | \psi_0(r_1) \rangle$$

i el terme intercanvi (o integral d'intercanvi) definit com:

$$X \equiv \langle \psi_0(r_1) | \frac{a_0}{r_1} | \psi_0(r_2) \rangle$$

podem expressar de forma més reduïda el valor esperat del hamiltonià:

$$\langle H \rangle = E_1 - 2|\gamma|^2 E_1 [D \pm X]$$

on si calculem aquests valors esperats, arribarem al resultat següent pel terme directe:

$$D = \frac{a_0}{R} - \left(1 + \frac{a_0}{R}\right) e^{-2\frac{R}{a_0}}$$

i pel terme d'intercanvi:

$$X = \left(1 + \frac{R}{a_0}\right) e^{-\frac{R}{a_0}}$$

Coneixent doncs la normalització (10.36), el valor esperat del hamiltonià ens vindrà presentat de forma molt simple com:

$$\langle H \rangle = \left[1 + 2 \left(\frac{D \pm X}{1 \pm I_{12}}\right)\right] E_1 \quad (10.37)$$

Podem observar que aquest valor esperat és invariant respecte \vec{r}_1 i \vec{r}_2 , informant-nos que pot tenir simetria parell o imparell, és a dir:

$$\psi(r_0) = \pm \psi(-\vec{r}_0)$$

on hem definit \vec{r}_0 a partir de:

$$\begin{cases} \vec{r}_1 = \vec{r}_0 + \frac{\vec{R}}{2} \\ \vec{r}_2 = \vec{r}_0 - \frac{\vec{R}}{2} \end{cases}$$

i aquesta simetria ens presentarà dues solucions en l'energia total. En l'expressió (10.37) tenim el valor esperat del hamiltonià que, segons el teorema variacional serà superior a l'energia de l'estat fonamental. No obstant això, aquest valor esperat és només per l'energia de l'electró en interacció amb cada un dels protons per separat, però ens falta determinar l'energia d'interacció (repulsió) que hi ha entre els dos protons que no havíem tingut en compte a (10.34). Aquesta ens ve definida de la manera següent:

$$V_{pp} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R} = -2\frac{a_0}{R} E_1 = -\frac{2}{\xi} E_1 \quad (10.38)$$

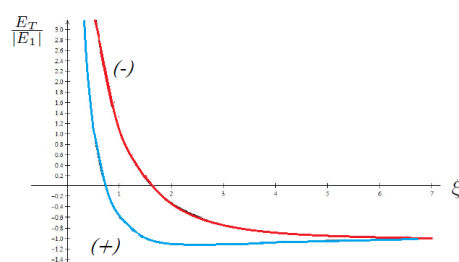


Figura 10.6: Representació dels paràmetres adimensionals $\frac{E_T}{|E_1|}$ respecte ξ

on definim el factor adimensional $\xi \equiv \frac{R}{a_0}$. Introduïnt aquest factor a (10.37) i sumant-li (10.38) obtindrem l'energia total:

$$E_T(\xi) = \langle H \rangle + V_{pp} = -E_1 \left[-1 + \frac{2}{\xi} \left(\frac{\pm (1 - \frac{2}{3}\xi^2) e^{-\xi} + (1 + \xi) e^{-2\xi}}{1 \pm (1 + \xi + \frac{1}{3}\xi^2) e^{-\xi}} \right) \right]$$

on veiem representades les dues solucions (+ com la simètrica i - com l'antisimètrica). Per tant, la nostra energia total serà o be senar (*Ungerade*) - solució «-» - o be parell (*Gerade*) - solució «+» -. Ambdues solucions les podem veure representades a la Figura 10.6.

Observant la gràfica la solució parell (*Gerade*) té un mínim a -1.2 , essent aquest valor el nostre paràmetre variacional òptim $\xi^* = -1.2^{11}$. Observem que per a $\xi \rightarrow \infty$ (o el que és el mateix $R \rightarrow \infty$), ambdues solucions (parell i imparell) convergeixen a la solució de l'àtom d'hidrogen, és a dir, $E_T \rightarrow E_1$.

Si ara observem la solució imparell (*Ungerade*), veiem que no presenta estats lligats i l'energia és molt més gran, tenint que aquesta solució no ens serà favorable per estudiar l'estat fonamental de l'energia. Això és degut a que el *Ungerade* presenta una interferència destructiva entre els dos àtoms, per contra del *Gerade* que afavoreix una interferència constructiva i ens interessarà més pel nostre resultat.

Aleshores, en el *Gerade*, la nostra aproximació és menor que el fonamental de l'àtom d'hidrogen i, pel teorema del variacional, major que l'estat fonamental de la nostra molècula:

$$E_0^{(\text{Exacte})} < E_T(\xi^*) < E_1$$

¹¹Recordem que el nostre paràmetre variacional és R , però amb la definició del factor adimensional ξ , al ser proporcional a R , podem considerar-lo com a nou paràmetre variacional al no variar de cap altre paràmetre.

Per tant, podem afirmar que estem en un estat més estable que l'àtom d'hidrogen al existir un estat lligat¹², tenint que el valor òptim de la nostra energia:

$$E_T(\xi^*) \simeq -0.79E_1 \quad (10.39)$$

10.6 Simetries discretes

Ja hem vist el concepte de simetria al llarg de les notes, malgrat que no els hem esmentat. Aquestes simetries eren les generades pels operadors generadors de traslacions o els de rotacions, on vam parlar dels $SU(2)$, $SO(3)$ i de l'addició de moment angular. Per altra banda, existeixen també les simetries discretes, de les què vam poder veure un exemple amb l'operador permutació. És en aquestes amb les que ens centrarem i amb les que treballarem, presentant les simetries discretes de paritat i d'inversió del temps.

Aquestes simetries ens seran importants i de gran utilitat per escollir una funció de prova òptima per avaluar un sistema, doncs aprofitant la simetria que presenti el hamiltonià o el potencial, podem escollir la paritat de la nostra funció per avaluar l'energia de l'estat fonamental o del nivell energètic que desitgem.

10.6.1 Paritat

A la física clàssica, la paritat ens ve definida per menys la identitat, de tal manera que:

$$\vec{r} \rightarrow -\vec{r} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \equiv R_\pi \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

A la Mecànica Quàntica l'operador anàleg és l'**operador paritat** π , tal que si tenim un estat $|\psi\rangle$, al aplicar-li aquest operador obtindrem:

$$|\psi\rangle_\pi = \pi |\psi\rangle \quad (10.40)$$

¹²Això és el que discutíem en el darrer punt de la secció anterior.

Tal i com hem vist amb les altres simetries, l'operador que les genera són operadors unitaris. Per tant, l'operador paritat serà també unitari, complint:

$$\langle \vec{r} \rangle_{\pi|\psi} =_{\pi} \langle \psi | \vec{r} | \psi \rangle_{\pi} = \langle \psi | \pi^{\dagger} \vec{r} \pi | \psi \rangle = - \langle \vec{r} \rangle_{|\psi}$$

és a dir:

$$\pi \vec{r} \pi = -\vec{r} \tag{10.41}$$

Algunes propietats d'aquest operador són les següents:

- i) És un operador unitari: $\pi^{-1} = \pi^{\dagger}$
- ii) És un operador hermític: $\pi^2 = \mathbb{I} \leftrightarrow \pi^{-1} = \pi = \pi^{\dagger}$
- iii) Presenta dos valors propis: 1 i -1.

Si volem saber com actua aquest operador amb un operador \hat{A} qualsevol, tindrem que:

$$\pi \hat{A} \pi = \pm \hat{A} \tag{10.42}$$

de forma similar a l'operador permutació.

Aleshores, el signe ens el determinarà el tipus d'operador que avaluem, presentant a la Taula 10.1. un resum dels valors que obtindrem.

Escalar	parell (+)	$\vec{r}^2, \vec{L}, \vec{S}, \dots$
Pseudo-escalar	senar (-)	$\vec{r} \cdot \vec{J}, \vec{r} \cdot \vec{S}, \dots$
Vector polar	senar (-)	\vec{r}, \vec{p}, \dots
Vector axial o Pseudo-vector	parell (+)	\vec{J}, \vec{L}, \dots

Taula 10.1: Dependència del signe segons l'operador que avaluem amb l'operador paritat.

Veiem ara com actua aquest operador en les funcions d'ona. De capítols anteriors sabem que una funció d'ona la podem expressar com $\psi(x) = \langle x | \psi \rangle$, per tant:

$$\psi_{\pi}(x) \equiv \langle x | \pi | \psi \rangle = \langle -x | \psi \rangle = \psi(-x)$$

doncs $\pi |x\rangle = -|x\rangle$.

En aquest cas, observem que els estats propis de l'operador paritat han de complir:

$$\pi |\psi\rangle = \pm |\psi\rangle \tag{10.43}$$

per tant,

$$\psi_{\pi}(x) = \psi(-x) = \pm\psi(x) \quad (10.44)$$

i el signe dependrà de si la funció d'ona és parella o senar.

Aleshores, podem destacar dos teoremes que són conseqüència de tot el que hem esmentat:

Teorema 10.2. *Si π és una simetria, és a dir $[\pi, H] = 0$ i conseqüentment, $[\pi, U_t] = 0$. Per tant, si el nostre estat inicial és propi de π , llavors ho serà sempre¹³.*

DEMOSTRACIÓ:

Fent servir l'expressió (10.43) tindrem:

$$\pi |\psi(t)\rangle = \pi_{\psi} |\psi(t)\rangle = \pm |\psi(t)\rangle$$

aleshores:

$$\pi |\psi(t)\rangle = \pi U_t |\psi(0)\rangle = U_t \pi |\psi(0)\rangle = U_t \pi_{\psi} |\psi(0)\rangle = \pi_{\psi} |\psi(t)\rangle$$

quedant demostrat.

Teorema 10.3. *Si el nostre hamiltonià commuta amb l'operador paritat (Teorema 10.2.) i $|n\rangle$ és un estat estacionari no degenerat (Estat de Fock no degenerat), aleshores $|n\rangle$ també és un estat propi de l'operador paritat π :*

$$\pi |n\rangle = \pm |n\rangle \quad (10.45)$$

10.6.2 Inversió de temps

La inversió de temps és per definició passar de t a $-t$, és a dir, anar endavant en el moviment o endarrera. Així doncs, a Mecànica Quàntica definim l'**operador d'inversió temporal** Θ com l'operador que actua sobre un estat $|\psi\rangle$ de la següent manera:

$$|\psi\rangle_R = \Theta |\psi\rangle \quad (10.46)$$

¹³Cosa que havíem vist per la naturalitat de simetria de les partícules.

Aquest operador és un operador antiunitari, és a dir:

$$\langle \tilde{\alpha} | \tilde{\beta} \rangle = \langle \alpha | \Theta^\dagger \Theta | \beta \rangle = \langle \alpha | \beta \rangle^*$$

tenint que no es conserva el producte intern, però si la norma:

$$|\langle \tilde{\alpha} | \tilde{\beta} \rangle| = |\langle \alpha | \beta \rangle^*|$$

Així doncs, el nostre operador prendrà la forma següent al ser antiunitari:

$$\Theta U_t = U_{-t} \Theta \quad (10.47)$$

Per altra banda, com nosaltres volem que sigui una simetria, haurem d'imposar que $[H, \Theta] = 0$, que si desenvolupem en sèrie la unitària de l'evolució temporal:

$$\begin{aligned} \Theta \left(\mathbb{I} + i \frac{H}{\hbar} t + \dots \right) &= \left(\mathbb{I} - i \frac{H}{\hbar} t + \dots \right) \Theta \Rightarrow \\ &\Rightarrow \Theta i H = -i H \Theta \end{aligned}$$

i com el hamiltonià commuta, podem eliminar-lo:

$$\Theta i = -i \Theta \quad (10.48)$$

Com veiem, Θ complex conjuga la i , per tant, ha de tenir la forma:

$$\Theta = UK$$

essent U un operador unitari i K l'operador complex conjugador, tal que $K(\dots) = (\dots)^*$.

Si apliquem aquest operador sobre un estat real, no el canviarà doncs la conjugada d'un real és un estat real. En canvi, si l'apliquem sobre la funció d'ona:

$$K\psi(x) = K \langle x | \psi \rangle = \langle x | K | \psi \rangle = \psi^*(x)$$

Si apliquem l'operador complex conjugador sobre un operador \hat{A} qualsevol:

$$\begin{aligned} \langle \beta | \hat{A} | \alpha \rangle &= \langle \hat{A}^\dagger \beta | \alpha \rangle = \left(\langle \alpha | \left(\hat{A}^\dagger \beta \right) \rangle \right)^* = \langle \tilde{\alpha} | \widetilde{\hat{A}^\dagger \beta} \rangle = \\ &= \langle \tilde{\alpha} | \Theta \hat{A}^\dagger | \beta \rangle = \langle \tilde{\alpha} | \Theta \hat{A}^\dagger \Theta^{-1} \Theta | \beta \rangle = \langle \tilde{\alpha} | \Theta \hat{A}^\dagger \Theta^{-1} | \tilde{\beta} \rangle = \end{aligned}$$

en aquest cas, si \hat{A} és hermitic:

$$= \langle \beta | \hat{A} | \alpha \rangle = \langle \tilde{\alpha} | \Theta \hat{A} \Theta^{-1} | \tilde{\beta} \rangle$$

on definim $\hat{A}_R = \Theta \hat{A} \Theta^{-1}$. El signe del resultat dependrà de si és parell (+) o senar (-), tal que:

$$\text{parell } A_R = +A \rightarrow x, H, \dots$$

$$\text{senar } A_R = -A \rightarrow p, J, \dots$$

Per altra banda, els estats propis de Θ compleixen que:

$$\Theta \psi(x) = \psi^*(x) = \eta \psi(x)$$

on hem fet ús de l'operador complex conjugador.

Si tornem a aplicar l'operador d'inversió temporal a la nostra funció d'ona, obtenim:

$$\begin{aligned} \Theta^2 \psi(x) &= \Theta(\eta \psi(x)) = \eta^* \Theta \psi(x) = |\eta|^2 \psi(x) \Rightarrow \\ &\Rightarrow \eta = e^{i\varphi} \end{aligned}$$

per tant, li apliquem una fase a la nostra funció d'ona.

Podríem estudiar com actua aquest operador sobre estats amb spin, però no entrarem massa en detalls més que presentar el que tindrem en general per convenció de fase:

$$\Theta |j, m\rangle = (i)^{2m} |j, -m\rangle \quad (10.49)$$

tenint que la representació matricial de Θ és una matriu antidiagonal (una matriu amb una diagonal apuntant en la direcció contrària a la que definim com diagonal) i ens actuarà sobre un spin qualsevol presentant una rotació a la direcció oposada de la següent manera¹⁴:

$$\Theta = \eta D_y^j(\pi) K \quad (10.50)$$

¹⁴On per exemple tenim la matriu $D_y^{\frac{1}{2}}(\pi)$ per spin 1/2:

$$D_y^{1/2}(\pi) = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Si apliquessim l'operador dues vegades sobre un spin qualsevol, el resultat que obtenim és sorprenent, doncs:

$$\Theta^2 = \begin{cases} \mathbb{I}; & \text{per } j \text{ enter} \\ -\mathbb{I}; & \text{per } j \text{ semienter} \end{cases} = (-1)^{2j} \quad (10.51)$$

presentant-nos la naturalitat de les partícules a ser simètriques i antisimètriques i formalitzant el postulat 6 on presentàvem els bosons com spins enters (simètrics) i els fermions com spins semienters (antisimètrics).

Així doncs, per finalitzar aquestes simetries i no allargar més aquesta introducció, algunes conseqüències que podem extreure de l'operador d'inversió temporal són:

1. No disposem de cap llei de conservació associada malgrat que $[\Theta, H] = 0$, ja que:

$$U_t \Theta = \Theta U_{-t} \neq \Theta U_t$$

2. Si $[\Theta, H] = 0$ i $|i\rangle$ és un estat no degenerat i propi del hamiltonià, llavors:

$$\langle x | i \rangle \in \mathbb{R}$$

Si ho demostrem:

$$\begin{aligned} H\Theta |i\rangle &= \Theta H |i\rangle = E_i \Theta |i\rangle \\ &\Rightarrow \Theta |i\rangle = \eta |i\rangle \end{aligned} \quad (10.52)$$

tal que l'estat és propi de Θ i, per tant, ha de ser real.

3. **La degeneració de Kramer.** Observant l'expressió (10.52) veiem que $|n\rangle$ i $\Theta |n\rangle$ tenen la mateixa energia, però no sabem si són el mateix estat o no. Si ho fosin, s'hauria de complir:

$$\Theta^2 |n\rangle = \Theta e^{i\varphi} |n\rangle = e^{i\varphi} \Theta |n\rangle = e^{-i\varphi} e^{i\varphi} |n\rangle = |n\rangle$$

Però de l'expressió (10.51) hem vist que per sistemes amb j semientera és impossible que es compleixi. Per tant, $|n\rangle$ i $\Theta |n\rangle$ no només tenen una fase global diferent, sinó que són estats diferents i això ens porta a una

degeneració doble als nivells d'energia. Si ho il·lustrem amb un exemple quedarà més clar. Si tenim un sistema amb un nombre senar d'electrons sota un camp elèctric \vec{E} , llavors tots els nivells energètics hauran d'estar com a mínim doblement degenerats. No obstant això, només es compleix quan $[H, \Theta] = 0$ ja que si per exemple apliquem un camp magnètic trencarem la degeneració. En aquest cas, si apliquem un camp magnètic extern en la direcció z , en una partícula d'spin $\frac{1}{2}$ quan estigui en un estat $|+\rangle$ no tindrà la mateixa energia que quan estigui en un estat $|-\rangle$.

Capítol 11

Teoria de Pertorbacions

En aquest capítol presentarem la teoria de pertorbacions, la qual es basa en intentar resoldre sistemes que tenen un hamiltonià del qual sabem la solució exacta però que presenta una petita pertorbació, la qual ens modificarà el hamiltonià *vestint* els estats i energies pròpies d'aquest. Primerament, treballarem la teoria de pertorbacions independent del temps, on presentarem l'estudi de sistemes no degenerats i de sistemes degenerats. Seguidament estudiarem l'àtom d'hidrogen per presentar l'estructura fina i l'efecte Zeeman. El segon gran bloc d'aquest capítol serà la teoria de pertorbacions depenent del temps, amb el que treballarem sistemes de dos nivells, per presentar aquest tipus de pertorbacions i destacar-ne les sinusoïdals. Aquestes pertorbacions sinusoïdals, són les que ens descriuran els fenòmens de l'emissió i l'absorció de la radiació i l'emissió espontànea, però això no ho presentarem, doncs es podran trobar amb més detall a les notes d'*Òptica*. als capítols d'Òptica Moderna corresponents a l'Òptica Quàntica.

11.1 Teoria de pertorbacions independents del temps

Quan tenim un sistema de hamiltonià conegut i li apliquem una petita pertorbació, aquest hamiltonià es pot expressar com:

$$H = H_0 + \lambda H_1 \quad (11.1)$$

on λ és el factor pertorbatiu del sistema tal que λH_1 és arbitrari però suficientment petit.

Com hem comentat, una part del hamiltonià en sabem les solucions, tal que

si tenim ϵ_n i $|n\rangle$ coneguts, podem afirmar que:

$$H_0 |n\rangle = \epsilon_n |n\rangle$$

Aleshores, el nostre objectiu és que a partir de (11.1) determinem expressions aproximades pels estats lligats i les seves energies.

Avaluant la pertorbació λ , podem observar que pot dependre de:

- Una variable física, com per exemple un camp magnètic, que podem modificar (controlar).
- Un paràmetre fixe, com per exemple, una magnitud d'acoplament spin-òrbita.
- Un paràmetre fictici λ que introduïm per conveniència matemàtica i que després farem $\lambda \rightarrow 1$ (com un paràmetre proporcional).

Si tornem a (11.1), en general, tindrem que el hamiltonià sencer actuarà sobre un estat $|\psi_n\rangle$ com:

$$H |\psi_n\rangle = (H_0 + \lambda H_1) |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle \quad (11.2)$$

Per avaluar-lo, podem desenvolupar l'estat i el valor propi en sèries de la pertorbació:

$$\begin{cases} E_n(\lambda) &= E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots + \lambda^k E_n^{(k)} = \sum_{i=0}^k \lambda^i E_n^{(i)}(\lambda) \\ |\psi_n(\lambda)\rangle &= |\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \dots + \lambda^k |\psi_n^{(k)}\rangle = \sum_{j=0}^k \lambda^j |\psi_n^{(j)}(\lambda)\rangle \end{cases}$$

on i, j indiquen l'ordre del coeficient de l'expansió.

A partir d'aquesta expansió podem reexpressar (11.2) com:

$$(H_0 + \lambda H_1) \sum_{j=0}^k \lambda^j |\psi_n^{(j)}(\lambda)\rangle = \sum_{i=0}^k \lambda^i E_n^{(i)}(\lambda) \sum_{j=0}^k \lambda^j |\psi_n^{(j)}(\lambda)\rangle \quad (11.3)$$

$\forall \lambda \in [0, \epsilon]$ amb ϵ petita.

Com són polinomis, podem igualar els elements que acompanyen a les λ , gràcies al teorema següent:

Teorema 11.1. *Siguin $f(x) = \sum \alpha_n x^n$ i $g(x) = \sum \beta_n x^n$ tal que en un cert*

intèrval de x $f(x) = g(x)$, aleshores:

$$\alpha_n = \beta_n$$

Així doncs, a ordre zero tindrem:

$$H_0 \left| \psi_n^{(0)} \right\rangle = E_n^{(0)} \left| \psi_n^{(0)} \right\rangle \Rightarrow \begin{cases} \left| \psi_n^{(0)} \right\rangle = |n\rangle \\ E_n^{(0)} = \epsilon_n \end{cases}$$

i per tant:

$$\left(H_0 - E_n^{(0)} \right) \left| \psi_n^{(0)} \right\rangle = 0 \quad (11.4)$$

Pel primer ordre:

$$\lambda H_0 \left| \psi_n^{(1)} \right\rangle + \lambda H_1 \left| \psi_n^{(0)} \right\rangle = \lambda E_n^{(0)} \left| \psi_n^{(1)} \right\rangle + \lambda E_n^{(1)} \left| \psi_n^{(0)} \right\rangle$$

és a dir:

$$\left(H_0 - E_n^{(0)} \right) \left| \psi_n^{(1)} \right\rangle = \left(E_n^{(1)} - H_1 \right) \left| \psi_n^{(0)} \right\rangle \quad (11.5)$$

Pel segon ordre, si realitzem el procediment de mateixa manera arribarem:

$$\left(H_0 - E_n^{(0)} \right) \left| \psi_n^{(2)} \right\rangle = \left(E_n^{(1)} - H_1 \right) \left| \psi_n^{(1)} \right\rangle + E_n^{(2)} \left| \psi_n^{(0)} \right\rangle \quad (11.6)$$

De tal manera que el que obtindrem en general per un ordre r serà:

$$\left(H_0 - E_n^{(0)} \right) \left| \psi_n^{(r)} \right\rangle = \left(E_n^{(1)} - H_1 \right) \left| \psi_n^{(r-1)} \right\rangle + E_n^{(2)} \left| \psi_n^{(r-2)} \right\rangle + \dots + E_n^{(r)} \left| \psi_n^{(0)} \right\rangle \quad (11.7)$$

A continuació presentarem l'estudi dels sistemes físics quàntics en la teoria de pertorbacions per quan tenim o no degeneració.

11.1.1 Cas no degenerat

El primer que suposarem és el cas no degenerat, doncs al ser més «fàcil» ens ajudarà a agafar la musculatura adient pel cas degenerat.

Si el sistema és no degenerat, voldrà dir que:

$$\epsilon_n \neq \epsilon_m, \forall n \neq m \implies \langle n | m \rangle = \delta_{n,m}$$

En aquest cas, la solució a ordre zero és trivial:

$$H_0 |\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\psi_n^{(0)}\rangle \implies \begin{cases} |\psi_n^{(0)}\rangle = |n\rangle \\ E_n^{(0)} = \epsilon_n \end{cases}$$

que és la mateixa que havíem determinat unes línies més amunt. Per avaluar el sistema, treballarem amb estats mal definits, és a dir, sense normalitzar; doncs ens resultarà més alleugerant la notació i sempre serem a temps de normalitzar. Així doncs, fixarem una nova normalització tal que $\langle n | \psi_n \rangle = 1$ en comptes de la habitual $\langle \psi_n | \psi_n \rangle = 1$, tal que el que tindrem ara serà $\langle \psi_n | \psi_n \rangle \geq 1$. Aleshores, si imposem la normalització sobre els nostres estats:

$$\langle n | \psi_n \rangle = \underbrace{\langle n | \psi_n^{(0)} \rangle}_{=|n\rangle} + \lambda \langle n | \psi_n^{(1)} \rangle + \lambda^2 \langle n | \psi_n^{(2)} \rangle + \dots + \lambda^k \langle n | \psi_n^{(k)} \rangle = 1$$

i com ha de ser cert per tot λ , tindrem que $\langle n | \psi_n^{(r)} \rangle = 0$ per $r > 0$ i $\langle n | \psi_n^{(0)} \rangle = 1$, doncs com el primer estat en l'ordre zero hem vist que $|\psi_n^{(0)}\rangle = |n\rangle$, si imposem que el solapament és 1, ja no podem afegir més termes d'ordre superior al zero. Si considerem $|\tilde{\psi}_n^{(1)}\rangle = |\psi_n^{(1)}\rangle + \alpha |\psi_n^{(0)}\rangle$, també és solució i no té projecció en ordre zero.

Avaluem ara l'ordre 1. Si agafem la base del hamiltonià, tindrem:

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} a_m^{(1)} |m\rangle$$

A partir de l'expressió (11.5) obtindrem i de la informació de l'ordre zero de que $|\psi_n^{(0)}\rangle = |n\rangle$:

$$\left(H_0 - E_n^{(0)} \right) \sum_{m \neq n} a_m^{(1)} |m\rangle = \left(E_n^{(1)} - H_1 \right) |n\rangle$$

aleshores, per determinar la component, per exemple, a_k , hem de realitzar el solapament $\langle k | m \rangle$:

$$\left(\epsilon_k - E_n^{(0)} \right) \sum_{k \neq n} a_m^{(1)} \langle k | m \rangle = (\epsilon_k - \epsilon_n) a_k^{(1)} = E_n^{(1)} \langle k | n \rangle - \langle k | H_1 | n \rangle$$

Per tant, aquí hem de considerar dos casos:

► Per $k = n$ la solució és directa:

$$E_n^{(1)} = \langle n | H_1 | n \rangle$$

► Per $k \neq n$ trobem la solució del vector en primer ordre:

$$a_k^{(1)} = \frac{\langle k | H_1 | n \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_k}$$

Si observem la solució del vector de primer ordre, aquest tindrà la forma següent, a partir de la definició prèvia:

$$\left| \psi_n^{(1)} \right\rangle = \sum_{k \neq n} \frac{\langle k | H_1 | n \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_k} |k\rangle \quad (11.8)$$

Afegint ara el paràmetre pertorbatiu a (11.7):

$$\lambda \left| \psi_n^{(1)} \right\rangle = \sum_{k \neq n} \frac{\langle k | \lambda H_1 | n \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_k} |k\rangle$$

i serà necessari que $\langle k | \lambda H_1 | n \rangle$ sigui petit respecte $\epsilon_n - \epsilon_k$, és a dir:

$$\left| \frac{\langle k | \lambda H_1 | n \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_k} \right| \ll 1$$

És important veure que aquest cas que estem avaluant és el cas no degenerat, doncs $\epsilon_n - \epsilon_k \neq 0$, ja que $n \neq k$. Més endavant ja veurem el cas degenerat, on s'haurà de tenir en compte si ho està o no doncs observem que si ho està, (11.7) divergeix.

Si ara ens fixem en (11.6) per extrapolar l'ordre r :

$$\langle n | (H_0 - E_n^{(0)}) \left| \psi_n^{(r)} \right\rangle = -\langle n | H_1 \left| \psi_n^{(r-1)} \right\rangle + 0 + \dots + 0 + E_n^{(r)} \langle n | \psi_n^{(0)} \rangle = 0$$

on observem que tenim zeros a les sumes, ja que com havíem dit abans tindrem que $\langle n | \psi_n^{(r)} \rangle = 0$ per $r > 0$.

El que si que podem fer és veure com actua aquest estat d'ordre r desenvolupant-

lo en sèries de $|m\rangle$, amb $m \neq n$:

$$\begin{aligned} \langle n | (H_0 - E_n^{(0)}) | \psi_n^{(r)} \rangle &= \langle n | H_0 | \psi_n^{(r)} \rangle - \langle n | E_n^{(0)} | \psi_n^{(r)} \rangle = \\ &= \langle n | H_0 \sum_{m \neq n} c_m | m \rangle - E_n^{(0)} \langle n | \psi_n^{(r)} \rangle = \\ &= \sum_{m \neq n} c_m \epsilon_m \langle n | m \rangle + E_n^{(0)} \cdot 0 = 0 \end{aligned}$$

Aleshores, el que tindrem serà que per $r > 0$:

$$E_n^{(r)} = \langle n | H_1 | \psi_n^{(r-1)} \rangle \quad (11.9)$$

Si ara utilitzem l'expressió (11.8), veiem que per $r = 2$ obtindrem:

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{\langle n | H_1 | k \rangle \langle k | H_1 | n \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_k} = \sum_{k \neq n} \frac{(H_1)_{n,k} (H_1)_{k,n}}{\epsilon_n - \epsilon_k} = \sum_{k \neq n} \frac{|(H_1)_{kn}|^2}{\epsilon_n - \epsilon_k}$$

on hem tingut en compte que H_1 és hermitic al ser un observable.

Aquest resultat és especialment rellevant quan $E_n^{(1)} = \langle n | H_1 | n \rangle = 0$. Per altra banda, observem que si avaluem a l'estat fonamental, obtindrem:

$$E_0^{(0)} + \lambda E_0^{(1)} \geq E_0$$

tenint que l'energia de l'estat fonamental a primer ordre en teoria de pertorbacions és una cota superior a l'energia fonamental exacta (E_0), que és el que realment fèiem en el capítol anterior quan estudiàvem un sistema a partir del **mètode variacional**.

De la mateixa manera que hem fet per $r = 2$, podem determinar la correcció d'ordre 3 ($r = 3$):

$$E_n^{(3)} = \sum_{d, l \neq n} \frac{(H_1)_{nd} (H_1)_{dl} (H_1)_{ln}}{(\epsilon_n - \epsilon_l) (\epsilon_n - \epsilon_d)} - (H_1)_{nn} \sum_{k \neq n} \frac{(H_1)_{nk}}{(\epsilon_n - \epsilon_k)^2}$$

i així els ordres de correcció amb què volguem avaluar el sistema.

Per clarificar una mica tots aquests conceptes, realitzem un exemple proposant un hamiltonià

$$H = H_0 + H_1$$

amb

$$\begin{cases} H_0 &= \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \\ H_1 &= bx \end{cases}$$

de tal manera que:

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 + bx \quad (11.10)$$

Podem treballar directament amb aquesta expressió o bé amb l'expressió alternativa següent:

$$\begin{aligned} H &= \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 \left(x + \frac{b}{m\omega^2} \right)^2 - \frac{b^2}{2m\omega^2} \Rightarrow \\ \Rightarrow H &= \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 \tilde{x}^2 - \frac{b^2}{2m\omega^2} \end{aligned} \quad (11.11)$$

Treballem primerament amb (11.10). Si avaluem les energies tal i com hem presentat anteriorment, calculant cada ordre, obtindrem¹:

- Per ordre zero: $E_n^{(0)} = \langle n | H_0 | n \rangle = \epsilon_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$.
- Per primer ordre: $E_n^{(1)} = \langle n | H_1 | n \rangle = b \langle n | x | n \rangle = b \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \langle n | (\hat{a}^\dagger + \hat{a}) | n \rangle = 0$
- Per segon ordre: $E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|b \langle m | x | n \rangle|^2}{\epsilon_n - \epsilon_m} = b^2 \frac{\hbar}{2m\omega} \left[-\frac{n+1}{\hbar\omega} + \frac{n}{\hbar\omega} \right] = -\frac{b^2}{2m\omega^2}$

Aleshores, només tindrem una correcció de segon ordre, tal que l'energia total serà:

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(2)} = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) - \frac{b^2}{2m\omega^2} = \epsilon_n - \frac{b^2}{2m\omega^2}$$

Avaluem ara el sistema a partir de (11.11). Podem veure que aquesta forma d'expressar el hamiltonià és més elegant, doncs si realitzem el valor esperat, obtindrem l'energia ϵ_n corresponent al hamiltonià de l'oscil·lador harmònic però amb una contribució dissipativa lineal corresponent a la pertorbació aplicada. Matemàticament:

$$\langle H \rangle = E_n = \epsilon_n - \frac{b^2}{2m\omega^2}$$

¹Utilitzant la definició de la posició en funció dels operadors de creació i destrucció.

11.1.2 Cas degenerat

A continuació estudiarem el cas degenerat i, per tant, existiran n i m tal que tindran la mateixa energia $\epsilon_n = \epsilon_m$. En aquest cas, seguim tenint que $E_n^{(0)} = \epsilon_n$, però ara $|\psi_n^{(0)}\rangle \neq |n\rangle$; per tant, hem de proposar una base diferent que tingui en compte aquesta degeneració, com per exemple $\{|n, l\rangle\}$, tal que:

$$H_0 |\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\psi_n^{(0)}\rangle = H_0 |n, l\rangle = \epsilon_n |n, l\rangle$$

amb l com el grau de degeneració del nivell energètic ϵ_n tal que $l = 1, \dots, d_n$.

Aquesta nova base és ortogonal, tant per l'índex n com per l , és a dir:

$$\langle n, l | m, k \rangle = \delta_{nm} \delta_{lk}$$

per tant, el nostre estat a ordre zero vindrà determinat per:

$$|\psi_{n,l}^{(0)}\rangle = \sum_{l'=1}^{d_n} c_{l'l} |n, l'\rangle \Rightarrow H_0 |\psi_{n,l}^{(0)}\rangle = \epsilon_n |\psi_{n,l}^{(0)}\rangle \quad (11.12)$$

per alleugerar la notació farem servir que $|\psi_{i,j}^{(k)}\rangle \equiv |i, j\rangle_{(k)}$.

Si ara busquem l'energia a primer ordre:

$$(H_0 - \epsilon_n) |n, l\rangle_{(1)} = (E_{n,l}^{(1)} - H_1) |n, l\rangle_{(0)} \quad (11.13)$$

Si ara realitzem el solapament amb un estat ${}_{(0)}\langle n, s|$:

$$\begin{aligned} {}_{(0)}\langle n, s | (H_0 - \epsilon_n) |n, l\rangle_{(1)} &= \sum_{l'} {}_{(0)}\langle n, s | (E_{n,l}^{(1)} - H_1) |n, l'\rangle_{(0)} c_{l'l} = \\ &= (\epsilon_n - \epsilon_n) {}_{(0)}\langle n, s | n, l\rangle_{(1)} = \sum_{l'} (E_{n,l}^{(1)} \delta_{s,l'} - {}_{(0)}\langle n, s | H_1 |n, l'\rangle_{(0)}) c_{l'l} = \\ &= 0 = \sum_{l'} (E_{n,l}^{(1)} \delta_{s,l'} - {}_{(0)}\langle n, s | H_1 |n, l'\rangle_{(0)}) c_{l'l} \end{aligned}$$

aleshores:

$$\sum_{l'} {}_{(0)}\langle n, s | H_1 |n, l'\rangle_{(0)} c_{l'l} = E_{n,l}^{(1)} c_{l,s}$$

i finalment tenim:

$$\tilde{H} |n, l\rangle_{(0)} = E_{n,l}^{(1)} |n, l\rangle_{(0)} \quad (11.14)$$

Així doncs, si tenim $\epsilon_{n,l} = \epsilon_{n,s}$, ${}_{(0)}\langle n, s | H_1 | n, l \rangle_{(0)} \neq 0$ tal que:

$${}_{(0)}\langle n, s | H_I | n, l \rangle_{(0)} \equiv {}_{(0)}\langle n, s | \tilde{H} | n, l \rangle_{(0)} \propto \delta_{s,l}$$

definint $H_I \equiv H_1$ com el **hamiltonià d'interacció** i \tilde{H} és la restricció de H_I al subespai degenerat ϵ_n . Aleshores, per (11.14) obtenim que l'energia en primer ordre serà:

$$E_{n,l}^{(1)} = {}_{(0)}\langle n, l | H_I | n, l \rangle_{(0)} \quad (11.15)$$

i per la de segon ordre tindrem:

$$E_{n,l}^{(2)} = \sum_n \frac{\left| {}_{(0)}\langle n', s' | H_I | n, l \rangle_{(0)} \right|^2}{\epsilon_{n,l} - \epsilon_{n',s'}} \quad (11.16)$$

Si observem (11.14) podem notar que no tota la base $\{|n, s\rangle_{(0)}\}$ és bona. El que volem dir amb *base bona* és aquella base que diagonalitza el nostre hamiltonià d'interacció H_I en el subespai degenerat. Per determinar aquesta base bona, doncs, hem de resoldre la següent matriu:

$$\begin{pmatrix} \langle n, 1 | H_I | n, 1 \rangle & \langle n, 1 | H_I | n, 2 \rangle & \cdots & \langle n, 1 | H_I | n, d_n \rangle \\ \langle n, 2 | H_I | n, 1 \rangle & \langle n, 2 | H_I | n, 2 \rangle & \cdots & \langle n, 2 | H_I | n, d_n \rangle \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ \langle n, d_n | H_I | n, 1 \rangle & \langle n, d_n | H_I | n, 2 \rangle & \cdots & \langle n, d_n | H_I | n, d_n \rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_{d_n} \end{pmatrix} = E_{n,l}^{(1)} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_{d_n} \end{pmatrix}$$

més endavant veurem alguns exemples per facilitar la comprensió d'això.

Si ara volem calcular l'estat propi fins a primer ordre, ho farem de forma anàloga al cas no degenerat, aplicant $\langle m, s |$ per determinar la component *m,s-ésima* en la base $\{|n, l\rangle\}$ a l'expressió (11.13). Si avaluem primer la part esquerra de (11.13):

$$\langle m, s | (H_0 - \epsilon_n) | n, l \rangle_{(1)} = (\epsilon_m - \epsilon_n) \langle m, s | n, l \rangle_{(1)} = (\epsilon_m - \epsilon_n) a_{m,s}$$

observem que si $m = n$ s'anul·la, per tant, només suposarem el cas $m \neq n$.

Si ara avaluem la part dreta de (11.13):

$$\begin{aligned} \langle m, s | \left(E_{n,l}^{(1)} - H_1 \right) | n, l \rangle_{(0)} &= E_{n,l}^{(1)} \delta_{n,m} \delta_{l,s} - \langle m, s | H_1 | n, l \rangle_{(0)} = \\ &= 0 - \langle m, s | H_1 | n, l \rangle_{(0)} \end{aligned}$$

Per tant, si aïllem:

$$a_{m,s} = \frac{\langle m, s | H_1 | n, l \rangle_{(0)}}{\epsilon_n - \epsilon_m}$$

on finalment obtenim l'estat:

$$|n, l\rangle_{(1)} \equiv |\psi_{n,l}^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} \sum_s \frac{\langle m, s | H_1 | n, l \rangle_{(0)}}{\epsilon_n - \epsilon_m} |m, s\rangle \quad (11.17)$$

Anem a veure els exemples que havíem dit per clarificar les idees.

Exemple 11.1. Estat fonamental amb doble degeneració.

Suposem un hamiltonià de la forma següent:

$$H = H_0 + \lambda H_1 = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \epsilon_1 & 0 & 0 & \cdots & \vdots \\ 0 & 0 & \epsilon_2 & 0 & \cdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \epsilon_3 & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & \ddots \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} W & \ddots \\ \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

on definim W com la submatriu 2x2 corresponent al subespai degenerat. Aquest subespai degenerat correspon a la degeneració de l'estat fonamental i la submatriu complex:

$$W_{ij} = \langle 1, i | H_1 | 1, j \rangle$$

Aleshores, la *base bona* ha de ser una combinació lineal dels estats propis de H_0 :

$$\psi_{1,l} = \alpha_l |1, 1\rangle + \beta_l |1, 2\rangle$$

i al ser la *bona*, ha de diagonalitzar W , per tant:

$$W = E_{1,1}^{(1)} |1, 1\rangle_{(0)(0)} \langle 1, 1| + E_{1,2}^{(1)} |1, 2\rangle_{(0)(0)} \langle 1, 2|$$

tenint forma diagonal.

Si diagonalitzem la matriu per obtenir els valors propis $E_{1,1}^{(1)}$ i $E_{1,2}^{(1)}$:

$$\begin{vmatrix} W_{11} - \lambda & W_{12} \\ W_{21} & W_{22} - \lambda \end{vmatrix} = (W_{11} - \lambda)(W_{22} - \lambda) - W_{21}W_{12} = 0$$

considerant que W és hermítica, tindrem que $W_{12} = W_{21}$ i resolent l'equació de segon grau anterior obtindrem els valors propis següents:

$$\begin{aligned} \lambda &= E_{\pm}^{(1)} = \frac{W_{11} + W_{22} \pm \sqrt{(W_{11} + W_{22})^2 + 4(W_{11}W_{22} + |W_{12}|^2)}}{2} = \\ &= \frac{W_{11} + W_{22} \pm \sqrt{(W_{11} - W_{22})^2 + 4|W_{12}|^2}}{2} \end{aligned}$$

D'aquí podem avaluar dos casos particulars:

1. Si tenim $W_{12} = W_{21} = 0$, aleshores des d'un bon principi tindrem una matriu diagonal, tenint ja la base bona:

$$|\psi_{n,l}^{(0)}\rangle = |n, l\rangle_{(0)} = |n, l\rangle$$

2. Si tenim $W_{11} = W_{22} = 0$, llavors tindrem una matriu antidiagonal:

$$W = \begin{pmatrix} 0 & W_{12} \\ W_{12}^* & 0 \end{pmatrix}$$

de valors propis $E_{\pm} = \pm |W_{12}|$.

Per tant, veiem que és crucial determinar la *base bona* i aquesta serà aquella que compleix:

$${}_{(0)} \langle n, l | H_1 | n, l' \rangle_{(0)} = 0 \tag{11.18}$$

per $l \neq l'$.

Per altra banda, si la pertorbació té una simetria manifesta, el corresponent observable ens pot ser útil per definir una *base bona*, ja que ens ajudarà a identificar un observable que commuti amb el hamiltonià H_1 , doncs si $[M, H_1] = 0$,

essent M l'observable adient, tindrem per $m_a \neq m_b$:

$$\begin{cases} M \left| \psi_a^{(0)} \right\rangle &= m_a \left| \psi_a^{(0)} \right\rangle \\ M \left| \psi_b^{(0)} \right\rangle &= m_b \left| \psi_b^{(0)} \right\rangle \end{cases}$$

i, aleshores:

$$\begin{aligned} 0 &= \left\langle \psi_a^{(0)} \left| [M, H_1] \right| \psi_b^{(0)} \right\rangle = \left\langle \psi_a^{(0)} \left| MH_1 - H_1M \right| \psi_b^{(0)} \right\rangle = \\ &= (m_a - m_b) W_{ab} \implies W_{ab} = 0 \end{aligned}$$

tenint que $\left\{ \left| \psi_a^{(0)} \right\rangle, \left| \psi_b^{(0)} \right\rangle \right\}$ és una *bona base*.

Exemple 11.2. Pou cúbic infinit de tres dimensions.

El sistema físic el podem veure representat a la Figura 11.1. En aquest cas, el nostre hamiltonià estarà compost per una part d'energia cinètica i una de potencial, tal que ve definida per:

$$V(x, y, z) = \begin{cases} 0 & \text{si } 0 < x, y, z < a \\ \infty & \text{si } x, y, z < 0 \text{ i } x, y, z > a \end{cases}$$

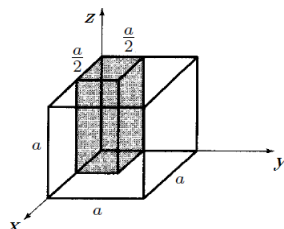


Figura 11.1: Representació esquemàtica del pou cúbic infinit on la pertorbació augmenta el potencial en quantitats de V_0 en la zona més fosca.

Si ara afegim el terme corresponent a la pertorbació:

$$H_1 = \begin{cases} V_0 & \text{si } 0 < x, y < \frac{a}{2} \\ 0 & \text{si } x, y < 0 \text{ i } x, y > \frac{a}{2} \end{cases}$$

En el capítol 4 i 5 vam presentar les solucions pel pou unidimensional i pel pou esfèric infinit, coneixent els estats i els valors propis del seu hamiltonià, que ara en el nostre cas és H_0 i que ens vindran definits per:

$$\begin{cases} \psi_{n_x, n_y, n_z}^{(0)}(x, y, z) = \left(\frac{2}{a}\right)^{\frac{3}{2}} \sin\left(\frac{n_x \pi}{a} x\right) \sin\left(\frac{n_y \pi}{a} y\right) \sin\left(\frac{n_z \pi}{a} z\right) \\ E_{n_x, n_y, n_z}^{(0)}(n_x, n_y, n_z) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \end{cases}$$

tal que $n_i = 1, 2, 3, \dots$

Aleshores, en aquest sistema l'estat fonamental no està degenerat, doncs aquest serà:

$$E_1^{(0)} \equiv E_{111}^{(0)} = 3 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$$

Però per altra banda, el primer estat excitat si que està degenerat, doncs:

$$E_2^{(0)} \equiv E_{211}^{(0)} = E_{121}^{(0)} = E_{112}^{(0)} = 3 \frac{\pi^2 \hbar^2}{ma^2}$$

amb uns estats corresponents a la correcció d'ordre zero:

$$|\psi_a\rangle \equiv |\psi_{112}\rangle_{(0)}; |\psi_b\rangle \equiv |\psi_{121}\rangle_{(0)}; |\psi_c\rangle \equiv |\psi_{211}\rangle_{(0)}$$

que formaran un subespai degenerat.

L'energia en l'estat fonamental pujarà i per determinar quant hem d'avaluar les correccions a primer ordre de l'estat fonamental. Com aquest no està degenerat el càlcul és fàcil:

$$\begin{aligned} E_1^{(1)} &= \langle \psi_{111} | H_1 | \psi_{111} \rangle = \left(\frac{2}{a}\right)^3 V_0 \left(\int_0^{\frac{a}{2}} \sin^2\left(\frac{\pi}{a}x\right) dx \right) \\ &\cdot \left(\int_0^{\frac{a}{2}} \sin^2\left(\frac{\pi}{a}y\right) dy \right) \left(\int_0^a \sin^2\left(\frac{\pi}{a}z\right) dz \right) = \\ &= \frac{8}{a^3} V_0 \frac{a}{4} \frac{a}{4} \frac{a}{2} = \frac{1}{4} V_0 \end{aligned}$$

Ara avaluem la correcció en primer ordre del primer estat excitat. Per fer-ho haurem de realitzar més càlculs, doncs al estar degenerat la base que tenim no ens serà la *base bona*. D'aquesta forma, hem de calcular totes les components de la matriu corresponent al subespai degenerat:

$$W_{aa} = W_{bb} = W_{cc} = \frac{1}{4} V_0$$

$$\begin{aligned} W_{ab} &= W_{ba} = \left(\frac{2}{a}\right)^3 V_0 \left(\int_0^{\frac{a}{2}} \sin^2\left(\frac{\pi}{a}x\right) dx \right) \left(\int_0^{\frac{a}{2}} \sin\left(\frac{\pi}{a}y\right) \sin\left(\frac{2\pi}{a}y\right) dy \right) \\ &\cdot \left(\int_0^a dz \sin\left(\frac{\pi}{a}z\right) \sin\left(\frac{2\pi}{a}z\right) \right) = 0 \end{aligned}$$

$$W_{bc} = W_{cb} = \left(\frac{2}{a}\right)^3 V_0 \left(\int_0^{\frac{a}{2}} \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right) \sin\left(\frac{2\pi}{a}x\right) dx \right) \cdot$$

$$\cdot \left(\int_0^{\frac{a}{2}} \sin\left(\frac{\pi}{a}y\right) \sin\left(\frac{2\pi}{a}y\right) dy \right) \left(\int_0^a \sin^2\left(\frac{\pi}{a}z\right) dz \right) = \frac{16}{9\pi^2} V_0$$

$$W_{ac} = W_{ca} = 0$$

Aleshores, obtindrem que la matriu del subespai degenerat serà:

$$W = V_0 \begin{pmatrix} \frac{1}{4} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{4} & \frac{16}{9\pi^2} \\ 0 & \frac{16}{9\pi^2} & \frac{1}{4} \end{pmatrix} = \frac{V_0}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & K \\ 0 & K & 1 \end{pmatrix}$$

on hem definit $K \equiv \left(\frac{8}{3\pi}\right)^2 \simeq 0.7205$.

Ara hem de diagonalitzar per determinar els estats i valors propis. Aquesta és simple, doncs podem veure que el primer element ja serà un valor propi $\left(\frac{V_0}{4}\right)$ i la submatriu restant és la suma de la $\mathbb{I} + K\sigma_x$, que els seus valors propis seran: $1 \pm K$. D'aquesta forma els estats seran els corresponents a la correcció d'ordre zero o bé combinacions lineals d'aquests. Per tant, si ho presentem formalment:

$$|\psi_2^{(0)}\rangle = |\psi_a\rangle; \quad E_2^{(1)} = \frac{V_0}{4}$$

$$|\psi_{2\pm}^{(0)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\psi_b\rangle \pm |\psi_c\rangle); \quad E_{2\pm}^{(1)} = \frac{V_0}{4} (1 \pm K)$$

on si presentem els valors d'aquests nivells superior i inferior al que tenim sense degeneració:

$$E_{2+}^{(1)} = 1.7205 \frac{V_0}{4}; \quad E_{2-}^{(1)} = 0.2795 \frac{V_0}{4}$$

Finalment, l'energia en el primer ordre de pertorbació per l'estat fonamental serà:

$$E_1(\lambda) = E_1^{(0)} + \lambda E_1^{(1)} \tag{11.19}$$

i pel primer estat excitat:

$$E_2(\lambda) = \begin{cases} E_{2a} \equiv E_2^{(0)} & + \lambda E_{2-}^{(1)} \\ E_{2b} \equiv E_2^{(0)} & + \lambda E_{2+}^{(1)} \\ E_{2c} \equiv E_2^{(0)} & + \lambda E_{2-}^{(1)} \end{cases} \tag{11.20}$$

A la Figura 11.2. es pot veure una representació aproximada de l'energia en funció del potencial perturbatiu, on es pot observar que el fonamental resta inpertorbable, però en el primer estat excitat aquesta pertorbació fa augmentar la degeneració, separant $E_2^{(0)}$ en tres nivells diferents d'energia tal i com hem vist en (11.20).

Localment serà com es presenta a la Figura 11.2 quan V_0 sigui petit, però quan la pertorbació sigui gran, V_0 serà gran i el sistema no podrà suportar-ho.

En resum, el que tindrem en aquests tipus de sistemes, tal i com havíem vist al primer exemple, és una matriu composta pel fonamental i els espais degenerats. Per construir-la ho fem a partir de la definició de (11.1), tal que pel nostre pou cúbic infinit tindrem:

$$H = H_0 \begin{pmatrix} \epsilon_1 & 0 & \dots & \dots \\ 0 & \epsilon_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_2 & 0 \\ & 0 & 0 & \epsilon_2 & 0 \\ \vdots & & & & \ddots \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \langle \psi_{111} | H_1 | \psi_{111} \rangle & \dots & \text{termes} & \dots \\ \text{termes} & \boxed{W_{3 \times 3}} & \text{indiferents} & \dots \\ \text{indiferents} & & \boxed{\tilde{W}_{4 \times 4}} & \dots \\ \vdots & \dots & \dots & \ddots \end{pmatrix}$$

on les matrius W i \tilde{W} corresponen a les matrius diagonals - *base bona* - dels subespais degenerats del primer i el segon estat excitat respectivament. Per presentar un sistema amb les seves energies exactament hauríem de determinar totes les *bases bones* dels subespais degenerats.

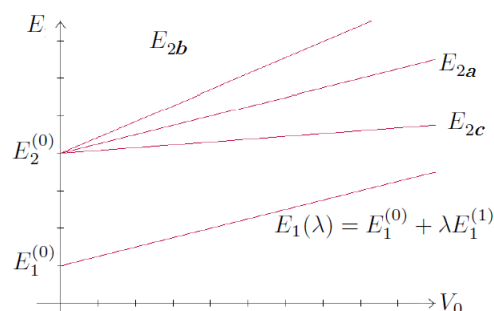


Figura 11.2: Representació aproximada de l'estat fonamental i el primer estat excitat (juntament amb la separació dels tres nivells energètics) en funció del potencial pertorbatiu.

11.1.3 Estructura fina de l'àtom d'hidrogen

Per avaluar l'estructura fina, estudiarem l'àtom d'hidrogen, doncs serà un dels sistemes més simples per estudiar-la. Els estats de l'àtom d'hidrogen a primera vista semblen totalment degenerats, però si ho mirem de més «a la vora» veurem que hi han desdoblaments per a cada nivell energètic n . Aleshores, si volem veure aquests nous nivells hem de tenir en compte diverses correccions:

- Estructura fina: Es produeix per efectes relativistes ($\sim \alpha^4 mc^2$), amb $\alpha \simeq \frac{1}{137}$ com la constant d'estructura fina, definida a (1.40).
- Lamb Shift²: Correspon a la teoria de l'ELECTRODINÀMICA QUÀNTICA (QED) i és un fenomen observat per la quantització del camp elèctric ($\sim \alpha^5 mc^2$).
- Estructura hiperfina: interacció magnètica entre el moment magnètic de l'electró i el protó ($\sim \frac{m_e}{m_p} \alpha^4 mc^2$).

En el cas que volem tractar, només ens interessa la primera correcció. Aleshores, com ja hem vist anteriorment, l'energia de l'àtom d'hidrogen ens ve determinada per:

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$$

²L'estudiarem de forma introductòria a les notes d'Òptica al capítol d'Òptica Quàntica.

on ara els nivells energètics ens vindran determinats per

$$\epsilon_n = -\frac{1}{n^2} \left(\frac{1}{2} \alpha^2 m c^2 \right)$$

on per arribar fins aquí hem hagut de realitzar aproximacions com la de la massa reduïda, la qual cosa fa que H_0 no sigui l'expressió exacta a la realitat.

Aleshores, haurem de considerar els efectes relativistes i de la mecànica quàntica relativista, utilitzant l'equació de Dirac³ per $\frac{v}{c} \ll 1$ i afegint diverses interaccions, obtindrem que el nostre hamiltonià haurà de ser de la forma:

$$H = m c^2 + \frac{p^2}{2m} + V(r) - \frac{p^4}{8m^3 c^2} + \frac{1}{4m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} 2\vec{L} \cdot \vec{S} + \frac{\hbar^2}{8m^2 c^2} \nabla^2 V(r) \quad (11.21)$$

on el terme potencial continua sent el potencial de Coulomb.

Veiem què significa cada terme, assignant-los un nom i redefinint el nostre hamiltonià (11.21):

- El primer terme fa referència a l'energia en repòs.
- El segon i tercer terme seran el nostre H_0 .
- El quart veurem d'on surt a continuació i l'anomenarem com V_{mass} .
- El cinquè és el corresponent a la interacció spin-òrbita, anomenant-lo com V_{so} .
- El darrer terme és el que s'anomena terme de Darwin, el què anomenarem com V_D .

Aleshores, podem redefinir (11.21) com:

$$H = m c^2 + H_0 + V_{mass} + V_{so} + V_D \quad (11.22)$$

Per tant, si volem determinar el terme de correcció de la massa, hem de realitzar

³L'equació de Dirac s'escapa del que volem presentar en aquestes notes, tot i així, presentar-la correctament no costa res. El que ens diu en essència és que l'equació d'ona és una relació diferencial lineal entre components dels spinors formada a partir de l'operador $\hat{p}_{\alpha\beta}$. Aleshores, per la condició d'invariància relativista es fixa el següent sistema d'equacions:

$$\begin{aligned} \hat{p}^{\alpha\dot{\beta}} \eta_{\dot{\beta}} &= m \xi^\alpha, \\ \hat{p}_{\dot{\beta}\alpha} \xi^\alpha &= m \eta_{\dot{\beta}} \end{aligned}$$

essent l'equació d'ona relativista i coneguda com **equació de Dirac**. Els termes ξ^α i $\eta_{\dot{\beta}}$ són els termes 4-spinors que intervenen en la descripció de la partícula en un sistema de referència arbitrari.

una correcció relativista⁴ de l'energia cinètica (T):

$$\begin{aligned} T &= \sqrt{m^2 c^4 + c^2 p^2} - mc^2 = mc^2 \sqrt{1 + \frac{c^2 p^2}{m^2 c^4}} - mc^2 = \\ &= mc^2 + \frac{mc^2}{2} \left(\frac{c^2 p^2}{m^2 c^4} \right) - \frac{mc^2}{8} \left(\frac{c^2 p^2}{m^2 c^4} \right)^2 - mc^2 = \\ &= \frac{p^2}{2m} - \frac{1}{2mc^2} \left(\frac{p^2}{2m} \right)^2 + \mathcal{O}(p^6) = \frac{p^2}{2m} + V_{mass} \end{aligned}$$

on hem fet servir el desenvolupament en Taylor $\sqrt{1+x} \simeq 1 + \frac{x}{2} - \frac{x^2}{8}$.

Comencem calculant la correcció a primer ordre de V_{mass} . Primer de tot hem d'avaluar quina és la *base bona* i observem que com és simètric sota rotacions al ser proporcional a p^4 , tindrem que:

$$[V_{mass}, \vec{L}] = \begin{cases} [V_{mass}, L^2] &= 0 \\ [V_{mass}, L_z] &= 0 \end{cases}$$

i com sabem que els estats propis de L^2 i L_z presenten una base a $\{|l, m\rangle\}$, per buscar una *base bona* pel nostre potencial, podem fer actuar la base pròpia d'operadors que commuten amb aquest. Si per exemple treballem L_z :

$$L_z (V_{mass} |n, l, m\rangle) = V_{mass} L_z |n, l, m\rangle = V_{mass} \hbar m |n, l, m\rangle = \hbar m (V_{mass} |n, l, m\rangle)$$

aleshores, la nostra *base bona* serà $\{|n, l, m\rangle\}$, tal que complirà:

$$\langle n, l, m | V_{mass} |n', l', m'\rangle = 0; \quad l \neq l', \quad m \neq m'$$

Per tant, la correcció a primer ordre de l'energia corresponent a aquest potencial serà:

$$E_{mass}^{(1)}(n, l) = \langle n, l, m | V_{mass} |n, l, m\rangle = -\frac{1}{2mc^2} \langle n, l, m | \left(\frac{p^2}{2m} \right)^2 |n, l, m\rangle =$$

sabent que $T = H_0 - V$:

$$= -\frac{1}{2mc^2} \langle n, l, m | (H_0 - V)^2 |n, l, m\rangle = -\frac{1}{2mc^2} \langle n, l, m | H_0^2 + V^2 - H_0 V - V H_0 |n, l, m\rangle =$$

⁴Podem consultar a les notes de Mecànica Clàssica, a la part de «Relativitat especial» per recordar algunes de les fórmules que presentarem.

els operadors H_0 i V no han de perquè commutar, però el que si que sabem és que són hermits, aleshores si avaluem el valor mig i fem l'adjunt:

$$\langle H_0 V \rangle = \langle H_0 V \rangle^\dagger = \langle (H_0 V)^\dagger \rangle = \langle V^\dagger H_0^\dagger \rangle = \langle V H_0 \rangle$$

per tant, si en la correcció a primer ordre de E_{mass} avaluem els valors mitjos tindrem:

$$\begin{aligned} = E_{mass}^{(1)} &= -\frac{1}{2mc^2} (\langle H_0^2 \rangle + \langle V^2 \rangle - 2\langle V H_0 \rangle) = \\ E_{mass}^{(1)} &= -\frac{1}{2mc^2} (\langle H_0^2 \rangle + \langle V^2 \rangle - 2\epsilon_n \langle V \rangle) \end{aligned} \quad (11.23)$$

on hem utilitzat que $H_0 |n, l, m\rangle = \epsilon_n |n, l, m\rangle$, definint $E_n^{(0)} = \epsilon_n$.

Ara, per avaluar els valors esperats de (11.23) ens seran útils les expressions (5.100) i (5.101)⁵, així doncs, (11.23) quedarà com:

$$\begin{aligned} E_{mass}^{(1)} &= -\frac{1}{2mc^2} \left[\epsilon_n^2 + \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{a_0^2 n^3 (l + \frac{1}{2})} - 2\epsilon_n \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{a_0 n^2} \right) \right] = \\ &= -\frac{1}{2mc^2} \left[\epsilon_n^2 + \frac{4n\epsilon_n^2}{l + \frac{1}{2}} - 2 \cdot 2 |\epsilon_n| \right] = -\frac{1}{2mc^2} \epsilon_n^2 \left(-3 + \frac{4n}{l + \frac{1}{2}} \right) = \\ E_{mass}^{(1)} &= -\frac{|\epsilon_n|}{n} \alpha^2 \left(\frac{-3}{4n} + \frac{1}{l + \frac{1}{2}} \right) \end{aligned} \quad (11.24)$$

on hem utilitzat relacions ja conegudes com:

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c}; \quad \epsilon_n = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{n^2} = \frac{1}{2} \alpha^2 m c^2; \quad a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m e^2}$$

Així doncs, obtenim una correcció que és proporcional a $\alpha^4 m c^2$, tal i com havíem presentat en la primera correcció, corresponent a l'estructura fina que és el cas que estudiem.

Anem a calcular ara el terme V_{so} . Per fer-ho, ens situem en un sistema d'un electró centrat i un protó donant voltes. En aquest cas, el sistema de referència de l'electró patirà un camp magnètic \vec{B} a causa del moviment del protó (farà un efecte semblant al d'una espira) el qual generarà un spin. Aquest spin el representem amb el moment angular intrínsec, que en aquest cas serà equivalent al moment magnètic de l'electró que tendeix a alinear-se amb el camp magnètic.

⁵Recordant-les:

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \frac{1}{a_0 n^2}; \quad \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle = \frac{1}{a_0^2 n^3 (l + \frac{1}{2})}$$

Així doncs, el hamiltonià corresponent al sistema serà:

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (11.25)$$

Aleshores, el camp magnètic del protó es calcula a partir de la llei de Biot-Savart, tal que si la distància que separa al protó i a l'electró és r , serà:

$$B = \frac{\mu_0 I}{2r} = \frac{\mu_0 e}{2r\tau}$$

tal que τ és el període de l'òrbita que descriu el protó al voltant de l'electró. Per altra banda, el moment angular orbital de l'electró serà:

$$L = rmv = \frac{2\pi mr^2}{\tau}$$

tal que si el camp magnètic i el moment angular orbital apunten a la mateixa direcció, obtindrem:

$$\vec{B} = \frac{\mu_0 e}{4\pi mr^3} \vec{L} = \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{mc^2 r^3} \vec{L} \quad (11.26)$$

on hem utilitzat la definició $c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}}$.

Per avaluar el moment magnètic, tal i com hem dit anirà associat al moment angular intrínsec i serà proporcional al moment giromagnètic. Per estudiar-lo, considerem una càrrega i massa q , m , respectivament tal que aquesta rota al voltant d'un anell de radi r amb un període τ . Aleshores, el moment magnètic ve definit pel corrent vegades superfície, és a dir:

$$\mu = \frac{q\pi r^2}{\tau}$$

i el moment angular intrínsec serà el moment d'inèrcia de l'anell vegades la velocitat angular, és a dir:

$$S = \frac{2\pi mr^2}{\tau}$$

Finalment, fent ús de la definició de la proporció giromagnètica i considerant que les direccions del moment magnètic i angular intrínsec són les mateixes o oposades:

$$\vec{\mu} = \left(\frac{q}{2m}\right) \vec{S}$$

Aquest però és una visió clàssica. A la quàntica, el moment magnètic dipolar és dues vegades la solució clàssica, tenint per l'electró:

$$\vec{\mu}_e = -\frac{e}{m}\vec{S} \quad (11.27)$$

Introduïnt (11.26) i (11.27) a (11.25), obtenim:

$$H = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right) \frac{1}{m^2c^2r^3} \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (11.28)$$

Per altra banda, podem avaluar aquest potencial d'una altra manera. El camp elèctric ens vindrà determinat per:

$$e\vec{E} = -\nabla V = \frac{\vec{r}}{r} \frac{\partial V}{\partial r}$$

com hem dit, el sistema de referència de l'electró patirà un camp magnètic \vec{B} a causa del moviment del protó, tenint que la relació entre el camp magnètic i elèctric la podem determinar a partir de la força de Lorentz, obtenint:

$$\vec{B} = -\vec{v} \times \frac{\vec{E}}{c}$$

Com el hamiltonià seguirà sent (11.25), obtindrem:

$$\begin{aligned} H &= -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\frac{e}{mc} \vec{S} \cdot \vec{B} = -\frac{e}{mc} (\vec{v} \times \vec{r}) \frac{1}{e} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} = \\ H &= \frac{1}{m^2c^2} \vec{S} \cdot \vec{L} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \end{aligned} \quad (11.29)$$

Observem que tant l'energia (11.28) com (11.29) correspon el potencial d'interacció spin-òrbita, exceptuant un factor 2^6 que és a causa de variar el sistema de referència natural a un sistema de referència no inercial⁷. Concretament, en el nostre sistema ens falta afegir un factor $\frac{1}{2}$, tenint que (11.28) i (11.29) seran:

$$V_{so} \equiv H = \left(\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0}\right) \frac{1}{m^2c^2r^3} \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (11.30)$$

i

$$V_{so} \equiv H = \frac{1}{2m^2c^2} \vec{S} \cdot \vec{L} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \quad (11.31)$$

⁶Aquest factor s'anomena **Factor de Thomas** o **Precessió de Thomas**.

⁷Aquests aspectes físics corresponen a la teoria Electrodinàmica i un bon llibre per consultar els sistemes de referència podria ser el Jackson

respectivament.

Per altra banda, observem que aquesta interacció és deguda a l'acoblament entre el moment angular orbital i el moment angular intrínsec de l'electró, per tant, podríem haver encarat el càlcul del potencial a partir de l'addició de moment angular⁸. No obstant això, el que ens cal ara és determinar la *base bona*, doncs si avaluem sobre la base $\{|l, m\rangle\}$ veiem que els estats estan degenerats i que

$$[V_{so}, L_z] \neq 0$$

Aleshores, hem de trobar el generador de rotacions global simètric en el nostre V_{so} , és a dir $[V_{so}, \vec{J}] = 0$. Aleshores, aquest moment angular ve definit per (7.1)⁹ i per tant:

$$J^2 = L^2 + S^2 + 2\vec{L}\cdot\vec{S} \Rightarrow \vec{L}\cdot\vec{S} = \frac{1}{2}(J^2 - L^2 - S^2)$$

el que ens diu que:

$$\begin{cases} [L^2, \vec{L}\cdot\vec{S}] = 0 \\ [S^2, \vec{L}\cdot\vec{S}] = 0 \\ [J^2, \vec{L}\cdot\vec{S}] = 0 \end{cases}$$

per tant, la *base bona* serà $\{|n, l, s, j, M\rangle\}$, essent M la corresponent a J_z per l'addició del moment angular intrínsec i orbital. Així doncs, aquesta base complirà:

$$\langle n, l', s', j', M' | V_{so} | n, l, s, j, M \rangle \propto \delta_{l'l} \delta_{j'j} \delta_{M'M}$$

Aleshores, un cop escollida la *base bona*, podem procedir a calcular el primer ordre de correcció. Per fer-ho, realitzarem l'estudi tant per l'expressió (11.30) com per (11.31).

Si comencem per la primera:

$$\begin{aligned} E_{so}^{(1)} &= \langle n, l, s, j, M | V_{so} | n, l, s, j, M \rangle = \\ &= \left(\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \right) \frac{1}{m^2 c^2} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{n,l} \hbar^2 (j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)) \end{aligned}$$

sabent que al ser un electró $s = \frac{1}{2}$ i que tenim per definició:

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{n,l} = \frac{Z^3}{a_0^3} \frac{1}{n^3 l (l + \frac{1}{2}) (l + 1)}$$

⁸Explicada al capítol 8

⁹ $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$

tindrem:

$$\begin{aligned}
 E_{so}^{(1)} &= \left(\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \right) \frac{\hbar^2}{m^2 c^2} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{n,l,s,j,M} \left(j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right) = \\
 &= \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0^3 n^3} \right) \frac{\hbar^2}{4m^2 c^2} \left(\frac{j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}}{l(l+\frac{1}{2})(l+1)} \right) = \\
 &= - \left(\frac{\text{Ry}}{n^2} \right) \frac{\hbar^2}{2na_0^2 m^2 c^2} \left(\frac{j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}}{l(l+\frac{1}{2})(l+1)} \right) = \\
 &= - |\epsilon_n| \frac{\hbar^2}{2na_0^2 m^2 c^2} \left(\frac{j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}}{(l+\frac{1}{2})(l+1)} \right) = \\
 &= - \frac{|\epsilon_n|}{n} \frac{\alpha^2}{2} \left(\frac{j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}}{l(l+\frac{1}{2})(l+1)} \right)
 \end{aligned}$$

on hem fet servir que $|\epsilon_n| = \frac{\text{Ry}}{n^2} = \left(\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0 n^2} \right)$ i $\alpha = \frac{\hbar}{a_0 m c}$.

Si ara ho fem per (11.31), tindrem:

$$\begin{aligned}
 E_{so}^{(1)} &= \langle n', l', s', j', M' | V_{so} | n, l, s, j, M \rangle = \\
 &= \frac{\hbar^2}{4m^2 c^2} \left(j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right) \left\langle \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \right\rangle_{n,l} = \\
 &= \frac{\hbar^2}{4m^2 c^2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 n^2} \frac{1}{a_0^2 n} \left(\frac{j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}}{l(l+\frac{1}{2})(l+1)} \right) = \\
 &= - \frac{|\epsilon_n|}{n} \frac{\alpha^2}{2} \left(\frac{j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}}{l(l+\frac{1}{2})(l+1)} \right)
 \end{aligned}$$

cosa que ja esperàvem al tractar-se de la mateixa expressió.

Observant ambdues expressions però, veiem que divergeix per $l = 0$, però amb un zero al numerador per la contribució de l'energia. Per tant, quan $l = 0$, direm que:

$$E_{so}^{(1)} \left(n, l = 0, j = \frac{1}{2} \right) = 0$$

Per altra banda, el moment angular només tindrà dos valors possibles, tal que:

$$j = l \pm \frac{1}{2}$$

Per tant, quan $l \neq 0$, podem simplificar l'expressió de $E_{so}^{(1)}$ de la següent manera:

- $j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} = l$ per $j = l + \frac{1}{2}$
- $j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} = -(l+1)$ per $j = l - \frac{1}{2}$

Aleshores, tindrem que quan $s = +\frac{1}{2}$:

$$\begin{aligned} \frac{l}{l(l+\frac{1}{2})(l+1)} &= \frac{1}{2} \left(\frac{1}{l+\frac{1}{2}} - \frac{1}{l+1} \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{l+\frac{1}{2}} - \frac{1}{j-\frac{1}{2}+1} \right) = \\ &= \frac{1}{2} \left(\frac{1}{l+\frac{1}{2}} - \frac{1}{j+\frac{1}{2}} \right) \end{aligned}$$

i quan $s = -\frac{1}{2}$:

$$\frac{-l-1}{l(l+\frac{1}{2})(l+1)} = \frac{-1}{l(l+\frac{1}{2})} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{l+\frac{1}{2}} - \frac{1}{l} \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{l+\frac{1}{2}} - \frac{1}{j+\frac{1}{2}} \right)$$

Així doncs, com són el mateix valor, obtindrem finalment que la correcció a primer ordre del potencial d'interacció spin-òrbita serà:

$$E_{so}^{(1)}(n, l, j) = \begin{cases} -\frac{|\epsilon_n|}{n} \alpha^2 \left(\frac{1}{l+\frac{1}{2}} - \frac{1}{j+\frac{1}{2}} \right) & \text{si } l \neq 0 \\ 0 & \text{si } l = 0 \end{cases} \quad (11.32)$$

Ara només ens queda avaluar el terme de Darwin. Aquest terme ens ve definit per:

$$V_D = \frac{\hbar^2}{8m^2c^2} \nabla^2 V = \frac{\hbar^2}{8m^2c^2} \frac{4\pi e}{4\pi\epsilon_0} \rho_n(r)$$

on $\rho_n(r)$ és la densitat de càrrega del nucli. Com el nostre potencial (de Coulomb) està generat per una distribució de càrrega puntual, aquesta densitat de càrrega serà:

$$\rho_n(r) = Ze\delta^3(r)$$

Per tant:

$$V_D = \frac{Z\hbar^2e^2}{8m^2c^2\epsilon_0} \delta^3(r) \quad (11.33)$$

Anem a calcular la correcció de primer ordre $\langle V_D \rangle_{n,l}$. Realitzant la integral corresponent (i a $Z = 1$):

$$E_D^{(1)} = \frac{\hbar^2e^2}{8m^2c^2\epsilon_0} |\psi_{n,l}(0)|^2 = \frac{\hbar^2e^2}{8m^2c^2\epsilon_0} \frac{1}{\pi n^3 a_0^3} \delta_{l,0}$$

doncs les úniques funcions d'ona que no s'anul·len a $x = 0$ són les $\delta_{l,0}$. Tenint doncs al final:

$$E_D^{(1)} = \frac{|\epsilon_n|}{n} \alpha^2 \delta_{l,0} \quad (11.34)$$

tenint que s'anul·la per $l \neq 0$ i quan $l = 0$, tindrem:

$$E_D^{(1)} = \frac{|\epsilon_n|}{n} \alpha^2 = E_{so}^{(1)} (l \rightarrow 0)$$

i per tant:

$$E_D^{(1)} + E_{so}^{(1)} = \frac{|\epsilon_n|}{n} \alpha^2 \left(\frac{1}{l + \frac{1}{2}} - \frac{1}{j + \frac{1}{2}} \right) \quad (11.35)$$

$\forall l$ i per $j = l \pm \frac{1}{2}$.

Finalment, si sumem (11.24) i (11.35) obtenim:

$$\Delta E_{FS}^{(1)} = E_{mass}^{(1)} + E_D^{(1)} + E_{so}^{(1)} = \frac{|\epsilon_n|}{n} \alpha^2 \left(\frac{3}{4n} - \frac{1}{j + \frac{1}{2}} \right) \quad (11.36)$$

determinant la correcció a primer ordre de l'energia que ens generen la degeneració en els nivells de l'àtom d'hidrogen corresponent al que es coneix com **estructura fina (FS)**.

A la Figura 11.3. es pot observar la degeneració esmentada, doncs pren el mateix valor pels dos valors de $l = j \pm \frac{1}{2}$ i per tots els $(2j + 1)$ valors possibles de M .

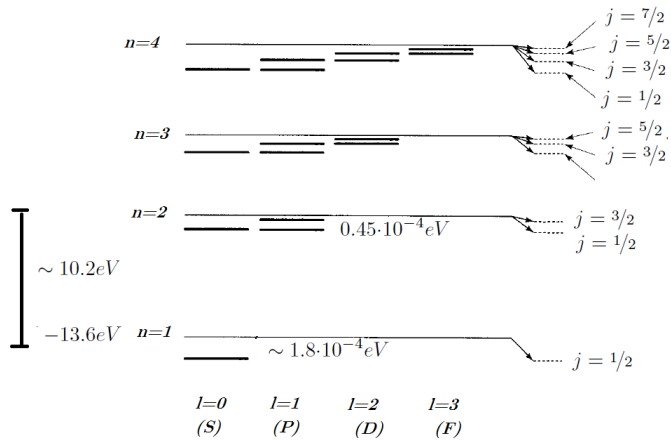


Figura 11.3: Representació dels nivells energètics de l'àtom d'hidrogen incloent-hi l'estructura fina.

11.1.4 Efecte Zeeman

Anomenem **EFFECTE ZEEMAN**¹⁰ al desdoblament de les línies espectrals de l'àtom en presència d'un camp magnètic extern fixat. La interacció del moment magnètic orbital i del moment magnètic intrínsec (spin) amb el camp magnètic, dóna lloc a un terme adicional en el hamiltonià, tal que:

$$H_Z = -(\vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S) \cdot \vec{B}_{ext} \quad (11.37)$$

Aleshores, aquest camp magnètic extern ens trenca la simetria rotacional que té l'àtom i ens fixa un eix predominant, que escollirem l'eix z .

Tal i com hem treballat anteriorment amb la interacció spin òrbita, els moments dipolars magnètic i orbital de (11.37) ens venen definits respectivament per (11.27) i:

$$\vec{\mu}_L = -\frac{e}{2m} \vec{L} \quad (11.38)$$

obtenint que el nostre hamiltonià serà:

$$H_Z = \frac{e}{2m} (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{B}_{ext} \quad (11.39)$$

Com hem dit, hem trencat la simetria rotacional i per tant J^2 no es conserva. Per altra banda, com l'eix z és un eix privilegiat, J_z sí que es conserva.

Aleshores, estudiarem l'efecte Zeeman segons de quina magnitud sigui el camp magnètic exterior al què està sotmès l'àtom. A partir de la definició del magnetó de Bohr¹¹ (3.24) tindrem que:

$$\mu_B = 9.27 \cdot 10^{-24} \frac{J}{T}$$

i a partir d'aquest valor, podem fer-nos una idea de l'ordre de magnitud del que parlarem per comparar el nostre hamiltonià amb un potencial d'interacció spin-òrbita, doncs:

$$H_Z \simeq 0.6 \cdot 10^{-4} B \frac{eV}{T}$$

i

$$V_{so} \simeq 10^{-4} eV$$

Aleshores, veiem que el hamiltonià corresponent a l'efecte Zeeman depèn del camp magnètic B . Per tal de ser comparable amb V_{so} , hauríem de tenir un camp magnètic de l'ordre de 1 T, el qual és molt intens.

¹⁰ Aquest efecte ja el vam presentar de forma molt introductòria a la secció 1.3.1.

¹¹ essent aquest el valor aproximat del moment angular intrínsec de l'electró.

Si escollim el sistema de referència tal que l'eix z estigui orientat en la direcció del camp magnètic ($\vec{B}_{ext} = B\vec{e}_z$), (11.39) serà:

$$H_Z = \frac{e}{2m} (L_z + 2S_z) B \quad (11.40)$$

Així doncs, avaluarem aquest hamiltonià comparant-lo amb el hamiltonià de l'estructura fina, segons si el camp magnètic és moderat (petit) o camp magnètics molt grans.

11.1.4.1 Camp magnètic moderat (o petit)

Per camps magnètics petits o moderats tindrem que $H_Z \ll H_{FS}$ i per tant tractarem H_Z com una pertorbació sobre el hamiltonià $H_0 + H_{FS}$, calculant la correcció en l'energia a primer ordre. Ens caldrà anar amb compte amb l'elecció de la base en cada subespai degenerat com hem fet anteriorment i, en particular, al escollir la base bona s'ha d'evitar que el terme pertorbatiu acobli dos estats de la base degenerada. En altres paraules, la pertorbació ha de ser diagonal a blocs, on cada bloc és un subespai degenerat. Si ho presentem matemàticament, primer de tot tindriem:

$$\begin{aligned} \langle n', l', s', j', M' | H | n, l, s, j, M \rangle &= \langle n', l', s', j', M' | H_0 | n, l, s, j, M \rangle + \\ &+ \langle n', l', s', j', M' | H_{FS} | n, l, s, j, M \rangle = \end{aligned}$$

$$= \begin{pmatrix} \epsilon_1 & & 0 & & \dots & & 0 \\ & \boxed{\begin{matrix} \epsilon_2 & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_2 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_2 \end{matrix}} & & & & & \\ & & & & & & \\ \vdots & & & & \boxed{\begin{matrix} \epsilon_3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \epsilon_3 \end{matrix}} & & & \\ & & & & & & \\ 0 & & 0 & & \dots & & \ddots \end{pmatrix} +$$

$$+ \begin{pmatrix} & & \# & & \dots & & \dots \\ \# & \boxed{\begin{matrix} E_{FS}^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & E_{FS}^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & E_{FS}^{(1)} \end{matrix}} & & & & \# & \dots \\ \# & & & & & & \boxed{\begin{matrix} \diagdown & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \diagdown & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \diagdown & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \diagdown \end{matrix}} & & \# \\ \vdots & & \vdots & & \vdots & & \ddots \end{pmatrix}$$

si ara a més a més afegim un camp magnètic haurem d'afegir el terme:

$$\langle n', l', s', j', M' | H_Z | n, l, s, j, M \rangle = \frac{\mu_B B}{\hbar} \langle n', l', s', j', M' | (L_z + 2S_z) | n, l, s, j, M \rangle$$

i ens adonem que com les energies no pertorbades només depenen dels números quàntics n i j , hi haurà degeneració respecte els números quàntics l i M que ens defineixen la base, tenint que, per sort, aquesta serà la nostra *base bona*, ja que com L_z i S_z commuten amb L^2 i J_z ¹²:

$$\begin{aligned} \langle n', l', s', j', M' | H_Z | n, l, s, j, M \rangle &= \frac{\mu_B B}{\hbar} \langle n', l', s', j', M' | (\vec{L} + 2\vec{S}) | n, l, s, j, M \rangle = \\ &= \delta_{l'l'} \delta_{M'M} \end{aligned}$$

Per tant, l'energia que obtindrem serà de l'estil

$$E_{n,l,s,j,M} = \epsilon_n + \left(E_{FS}^{(1)} \right)_{n,j} + \left(E_Z^{(1)} \right)_{l,M}$$

on haurem d'avaluar la correcció a primer ordre de l'energia de Zeeman:

$$E_Z^{(1)} = \frac{\mu_B B}{\hbar} \langle n, l, s, j, M | (\vec{L} + 2\vec{S}) | n, l, s, j, M \rangle =$$

si canviem $L_z + 2S_z$ per $J_z + S_z$, fent servir la definició de moment angular:

$$\begin{aligned} E_Z^{(1)} &= \frac{\mu_B B}{\hbar} \langle n, l, s, j, M | (J_z + S_z) | n, l, s, j, M \rangle = \\ &= \frac{\mu_B B}{\hbar} \langle n, l, s, j, M | \hbar M + S_z | n, l, s, j, M \rangle \end{aligned}$$

Ara, per avaluar la contribució de S_z hem de treballar-la una mica a partir de diverses propietats:

Sigui $\vec{A} = (A_x, A_y, A_z)$ un operador que satisfà les relacions de commutació del moment angular:

$$[J_j, A_k] = i\hbar \epsilon_{jkl} A_l$$

Aleshores podem enunciar la següent identitat:

$$\left[\vec{J}^2, \left[\vec{J}^2, \vec{A} \right] \right] = 2\hbar^2 \left(\vec{J}^2 \vec{A} + \vec{A} \vec{J}^2 \right) - 4\hbar^2 \left(\vec{A} \cdot \vec{J} \right) \vec{J} \quad (11.41)$$

¹²No obstant això, no necessàriament implica que els estats $|n, l, s, j, M\rangle$ siguin propis de $L_z + 2S_z$, doncs si li apliquem l'estat:

$$(L_z + 2S_z) |n, l, s, j, M\rangle \neq \lambda |n, l, s, j, M\rangle$$

ja que tindrà components a estats amb $j' \neq j$. Aquestes components són les que ens cauran fora del sub-bloc degenerat (com els # corresponents al hamiltonià d'estructura fina de la matriu anterior) però que no ens preocupen per l'avaluació del sistema.

Observem que si substituïm l'operador \vec{A} per \vec{S} , les relacions es segueixen complint, doncs la primera la vam veure al capítol 7 i la segona identitat es pot demostrar fàcilment.

Ara, com la nostra base és pròpia de J^2 i J_z , per un operador qualsevol X tindrem:

$$\langle j, M | [\vec{J}^2, X] | j, M \rangle = \langle j, M | \vec{J}^2 X - X \vec{J}^2 | j, M \rangle = 0$$

Aleshores, si $X = [\vec{J}^2, S_z]$:

$$\langle j, M | [\vec{J}^2, [\vec{J}^2, S_z]] | j, M \rangle = 0$$

Si ara de (11.41) només considerem la coordenada z :

$$\begin{aligned} 0 &= 2\hbar^2 \langle j, M | \vec{J}^2 S_z + S_z \vec{J}^2 | j, M \rangle - 4\hbar^2 \langle j, M | (\vec{S} \cdot \vec{J}) J_z | j, M \rangle = \\ &= 4\hbar^4 j(j+1) \langle j, M | S_z | j, M \rangle - 4\hbar^3 M \langle j, M | \vec{S} \cdot \vec{J} | j, M \rangle = 0 \end{aligned}$$

Per tant:

$$\langle S_z \rangle = \hbar M \frac{\langle \vec{S} \cdot \vec{J} \rangle}{\hbar^2 j(j+1)} \quad (11.42)$$

on (11.42) correspon a un cas particular del *Teorema de projecció de Landé*. Notem que ens diu que per un estat amb números quàntics j i M , el valor esperat d'una magnitud vectorial (que gira - actúa - com el moment angular) el podem pensar com la seva projecció sobre el moment angular total:

$$\langle \vec{A} \rangle_{j,M} = \langle \vec{J} \rangle_{j,M} \frac{\langle \vec{A} \cdot \vec{J} \rangle_{j,M}}{\langle J^2 \rangle_{j,M}} \quad (11.43)$$

Si ara fem servir la relació¹³ entre el producte del moment angular orbital i íntrinsec amb el moment angular total que vam determinar a partir de (7.1) per determinar la forma del potencial d'interacció spin-òrbita, arribarem a que l'expressió (11.42) prendrà la forma:

$$\langle S_z \rangle = \frac{\hbar M}{2j(j+1)} (j(j+1) + s(s+1))$$

Aleshores, si introduïm aquest resultat a la correcció de primer ordre de l'energia de l'efecte Zeeman, obtindrem:

$$E_Z^{(1)} = \frac{\mu_B B}{\hbar} \hbar M \left(1 + \frac{(j(j+1) + s(s+1))}{2j(j+1)} \right)$$

¹³ $\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2} (J^2 - L^2 - S^2)$

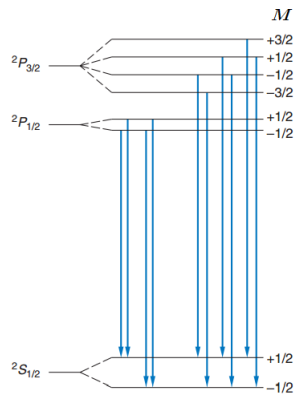


Figura 11.4: Nivells energètics d'un àtom de sodi (Na) sota l'efecte Zeeman.

tal que si definim un factor giromagnètic g anomenat **factor de Landé** com:

$$g \equiv 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1)}{2j(j+1)}$$

obtenim que la correcció de primer ordre corresponent a l'efecte Zeeman serà:

$$E_Z^{(1)}(n, l, s, j, M) = \mu_B M g B \quad (11.44)$$

A la Figura 11.4. es poden veure els nivells energètics d'un àtom de sodi sota l'efecte Zeeman.

Observem que trobem la notació espectroscòpica, doncs quan parlem d'un estat l'anomenem:

$$n^{2s+1}L_j$$

on recordem que els orbitals se'ls anomenen s (per $l = 0$), p (per $l = 1$), d (per $l = 2$), f (per $l = 3$), ... Per tant, si parlem per exemple de l'estat $|n, l, s, j\rangle = |2, 1, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}\rangle$, estarem parlant d'un estat de la forma:

$$2^2p_{\frac{3}{2}}$$

11.1.4.2 Camp magnètic molt gran: Límit de Paschen-Back

Fins ara hem tractat el cas en el que el camp magnètic era moderat o petit. Si ara tractem el cas amb un camp magnètic intens (gran)¹⁴ tindrem que $H_Z \gg H_{FS}$, corresponent al cas anomenat límit de Paschen-Back o efecte Paschen-Back.

Aleshores, hem de considerar que el nostre hamiltonià $H_0 + H_Z$ estarà pertorbat per H_{FS} , tenint doncs que

$$H = (H_0 + H_Z) + H_{FS} \quad (11.45)$$

En aquest cas, la base $\{|n, l, j, M\rangle\}$ no correspondrà a la base pròpia del hamiltonià no pertorbat, doncs com hem vist el camp magnètic trenca la simetria de rotació i j no es conserva. Només les rotacions al llarg de l'eix z deixaran el sistema invariant i serà el número quàntic de J_z , M , el que es conservarà. És immediat veure que la base *original* o *desacoblada* $\{|n, l, m_l, m_s\rangle\}$ és pròpia del hamiltonià de l'efecte Zeeman (11.40), amb valors propis:

$$E_{n, m_l, m_s} = -\frac{13.6eV}{n^2} + \mu_B B_{ext} (m_l + 2m_s)$$

i una degeneració

$$\begin{cases} m_l + 2\left(\frac{1}{2}\right) & = m_l + 1 \\ (m_l + 2) + 2\left(-\frac{1}{2}\right) & \equiv m_l' - 1 \end{cases}$$

on aquestes energies són a ordre zero respecte la pertorbació H_{FS} .

Si ara calculem la correcció a primer ordre tenint en compte tots els termes que contribueixen a H_{FS} , el valor de la correcció pel potencial V_{mass} i el terme de Darwin V_D no varien respecte als nostres càlculs anteriors, ja que només depenen dels números quàntics n, l comuns en les dues bases¹⁵, però el potencial d'acoblament spin-òrbita sí que varia.

Així doncs, per realitzar aquesta correcció necessitarem:

$$\langle \vec{L} \cdot \vec{S} \rangle_{m_l, m_s} = \left\langle L_z S_z + \frac{1}{2} (L_+ S_- + L_- S_+) \right\rangle_{m_l, m_s} = \hbar^2 m_l m_s$$

tenint que la correcció a primer ordre de l'energia d'acoblament entre l'spin i l'òrbita serà¹⁶:

$$E_{so}^{(1)} = \frac{|\epsilon_n|}{n} \alpha^2 \frac{m_l m_s}{l(l+1)\left(l + \frac{1}{2}\right)}$$

¹⁴Comparat amb el hamiltonià de l'estructura fina, però petit comparat amb eV.

¹⁵És per aquest motiu que en molts llibres de Mecànica Quàntica no tenen en compte el terme de Darwin.

¹⁶La integral sobre la coordenada radial que hem de resoldre ja l'he calculat amb anterioritat.

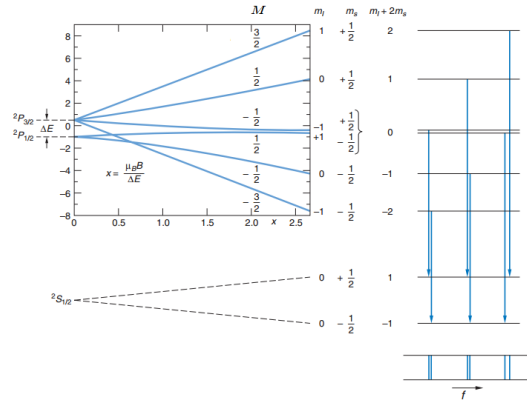


Figura 11.5: Efecte Paschen-Back. Cadascuna de les tres línies és en realitat un doblet estretament espaiat tal i com mostrem a les transicions de més a la dreta.

si ara sumem els termes de la massa (11.24) i de Darwin (11.34), obtindrem:

$$E_{FS}^{(1)} = \begin{cases} \frac{13.6eV}{n^3} \alpha^2 \left[\frac{3}{4n} - \frac{l(l+1) - m_l m_s}{l(l+1)(l+\frac{1}{2})} \right] & , \text{ per } l \neq 0 \\ \frac{13.6eV}{n^3} \alpha^2 \left[\frac{3}{4n} - 1 \right] & , \text{ per } l = 0 \end{cases} \quad (11.46)$$

Així doncs, el desdoblament de l'efecte Zeeman vindrà determinat per:

$$\Delta E_{n,m_l,m_s} = \mu_B B_{ext} (m_l + 2m_s)$$

tenint que al ser la predominant, observarem tres línies (Figura 11.5). Aquest fenomen és el que hem anomenat abans efecte Paschen-Back i el canvi de l'aparença de la Figura 11.4 amb la 11.5. és deguda bàsicament a que el camp magnètic extern domina l'efecte de l'spin-òrbita i desacobla el moment angular orbital de l'intrínsec per tal que el moviment de precessió sobre el camp magnètic sigui gairebé independent. És per aquest motiu que l'efecte es redueix a tres línies¹⁷, doncs les projeccions de \vec{L} es comporten com si $\vec{S} \approx 0$.

A continuació, resoldrem exactament l'efecte Zeeman pel primer estat excitat ($n = 2$), on treballarem, evidentment, dins el subespai de $n = 2$.

En aquest cas, volem determinar particularment com es trenca la degeneració dels nivells de l'hidrogen per $n = 2$ en presència d'un camp magnètic $\vec{B} = (0, 0, B)$. Per fer-ho, treballarem amb una base «quasi» bona, defini-

¹⁷Cadascuna de les quals és un doblet estretament espaiat.

da pels números quàntics $\{n = 2, l, s = \frac{1}{2}, j, M\}$, corresponents als observables $\{H_0, L^2, S^2, J^2, J_z\}$.

Aleshores, tots els possibles estats que pot presentar el sistema són:

$$\begin{aligned} |\psi_1\rangle &= \left| n, l = 0, j = \frac{1}{2}, M = \frac{1}{2} \right\rangle = |l = 0, m_l = 0\rangle \left| s = \frac{1}{2}, m_s = \frac{1}{2} \right\rangle \\ |\psi_2\rangle &= \left| n, l = 0, j = \frac{1}{2}, M = -\frac{1}{2} \right\rangle = |l = 0, m_l = 0\rangle \left| s = \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2} \right\rangle \\ |\psi_3\rangle &= \left| n, l = 1, j = \frac{3}{2}, M = \frac{3}{2} \right\rangle = |l = 1, m_l = 1\rangle \left| s = \frac{1}{2}, m_s = \frac{1}{2} \right\rangle \\ |\psi_4\rangle &= \left| n, l = 1, j = \frac{3}{2}, M = -\frac{3}{2} \right\rangle = |l = 1, m_l = -1\rangle \left| s = \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2} \right\rangle \\ |\psi_5\rangle &= \left| n, l = 1, j = \frac{3}{2}, M = \frac{1}{2} \right\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}} |1, 0\rangle \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}} |1, 1\rangle \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \\ |\psi_6\rangle &= \left| n, l = 1, j = \frac{3}{2}, M = -\frac{1}{2} \right\rangle = -\sqrt{\frac{1}{3}} |1, 0\rangle \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} |1, 1\rangle \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \\ |\psi_7\rangle &= \left| n, l = 1, j = \frac{3}{2}, M = -\frac{1}{2} \right\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}} |1, -1\rangle \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} |1, 0\rangle \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \\ |\psi_8\rangle &= \left| n, l = 1, j = \frac{3}{2}, M = -\frac{3}{2} \right\rangle = -\sqrt{\frac{2}{3}} |1, -1\rangle \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}} |1, 0\rangle \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \end{aligned}$$

on hem utilitzat l'addició del moment angular. Si recordem breument el raonament per construir aquesta base, com volem construir els estats propis de $\{L^2, S^2, J^2, J_z\}$ haurem de seguir els passos següents:

1. Els primers dos elements són trivials, doncs no cal compondre moments angulars al tenir $l = 0$ i només contribueix l'spin.
2. Comencem per l'estat amb projecció a l'eix z màxim, és a dir $M = \frac{3}{2}$. Només es pot assolir aquest valor si cadascuna de les contribucions té projecció màxima en aquesta direcció, tenint que $m_l = 1$ i $m_s = \frac{1}{2}$. Lògicament, aquest valor de M només és compatible amb el valor màxim de $j = l + s = \frac{3}{2}$, per tant:

$$\left| j = \frac{3}{2}, M = \frac{3}{2} \right\rangle = |l = 1, m_l = 1\rangle \left| s = \frac{1}{2}, m_s = \frac{1}{2} \right\rangle$$

3. Aplicant l'operador d'escala $J_- = L_- + S_-$ sobre $|j = \frac{3}{2}, M = \frac{3}{2}\rangle$, podem generar l'estat amb $M = \frac{3}{2} - 1 = \frac{1}{2}$, sense variar el valor de j : $|\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle$, que és una combinació lineal dels dos únics estats amb $M = \frac{1}{2}$:

$$|1, 0\rangle \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \text{ i } |1, 1\rangle \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$$

4. Podem construir una altra combinació lineal amb aquests dos estats que sigui ortogonal a $|\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle$ i que tindrà un valor de J_z ben definit ($M = \frac{1}{2}$) i, necessàriament correspondrà a $j = \frac{1}{2}$ ¹⁸; tenint per ortogonalitat: $|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$.
5. Genèricament, els altres estats $|j, M\rangle$ es poden determinar a base d'aplicar J_- emprant l'argument d'ortogonalitat tal i com vàrem veure al capítol 8.

Aleshores, després d'aquest breu recordatori, la contribució de l'energia dels termes d'estructura fina i efecte Zeeman dins el subespai de $n = 2$, es pot expressar en la base $\{|\psi_i\rangle\}$ com la matriu:

$$H_{FS} + H_Z = - \begin{pmatrix} 5\gamma - \beta & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 5\gamma + \beta & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \gamma - 2\beta & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \gamma + 2\beta & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \gamma - \frac{2}{3}\beta & \frac{\sqrt{2}}{3}\beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{2}}{3}\beta & 5\gamma - \frac{1}{3}\beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \gamma + \frac{2}{3}\beta & \frac{\sqrt{2}}{3}\beta \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{2}}{3}\beta & 5\gamma + \frac{1}{3}\beta \end{pmatrix} \quad (11.47)$$

on hem definit $\beta \equiv \mu_B B$ i $\gamma \equiv \frac{\alpha^2}{64} |E_1^{(0)}|$ i hem utilitzat l'expressió de $\Delta E_{FS}^{(1)}$ (11.36).

Observem que els primers quatre estats ja són autoestats i els primers elements de la diagonals ens donen els corresponents valors de l'energia. per determinar els nivells restants, només cal diagonalitzar els dos blocs 2x2 que anomenarem A per $M = \frac{1}{2}$ i B per $M = -\frac{1}{2}$, tenint que els valors propis corresponents seran:

$$\lambda_{\pm}^{(A)} = -3\gamma + \frac{\beta}{2} \pm \sqrt{4\gamma^2 + \frac{2}{3}\gamma\beta + \frac{\beta^2}{4}} \quad (11.48)$$

$$\lambda_{\pm}^{(B)} = -3\gamma - \frac{\beta}{2} \pm \sqrt{4\gamma^2 - \frac{2}{3}\gamma\beta + \frac{\beta^2}{4}} \quad (11.49)$$

Aleshores el que tindrem és que els nivells degenerats $\{|n = 2, l, m_l, m_s\rangle\}$ amb energia $E_{n=2}^{(0)}$ del model idealitzat de l'àtom d'hidrogen ($H_0 = \frac{p^2}{2m} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$) es desdoblen en vuit nivells d'energia:

$$E_{n=2,1} = E_2^{(0)} - 5\gamma + \beta$$

$$E_{n=2,2} = E_2^{(0)} - 5\gamma - \beta$$

$$E_{n=2,3} = E_2^{(0)} - \gamma + 2\beta$$

$$E_{n=2,4} = E_2^{(0)} - \gamma - 2\beta$$

¹⁸En aquest cas no hi ha valors inferiors de j , però si n'hi haguessin també quedarien exclosos, doncs aquest valor de $M = j_{màx} - 1$ seria inaccessible per $j < j_{màx} - 1$.

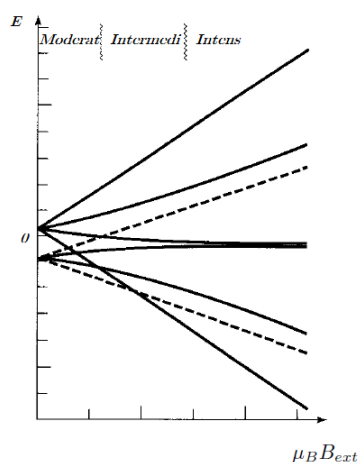


Figura 11.6: Representació per l'àtom d'hidrogen del desdoblament de Zeeman per $n = 2$.

$$E_{n=2,5} = E_2^{(0)} - 3\gamma + \frac{\beta}{2} + \sqrt{4\gamma^2 + \frac{2}{3}\gamma\beta + \frac{\beta^2}{4}}$$

$$E_{n=2,6} = E_2^{(0)} - 3\gamma + \frac{\beta}{2} - \sqrt{4\gamma^2 + \frac{2}{3}\gamma\beta + \frac{\beta^2}{4}}$$

$$E_{n=2,7} = E_2^{(0)} - 3\gamma + \frac{\beta}{2} + \sqrt{4\gamma^2 - \frac{2}{3}\gamma\beta + \frac{\beta^2}{4}}$$

$$E_{n=2,8} = E_2^{(0)} - 3\gamma + \frac{\beta}{2} - \sqrt{4\gamma^2 - \frac{2}{3}\gamma\beta + \frac{\beta^2}{4}}$$

els quals els podem veure representats en la Figura 11.6, segons la intensitat del camp magnètic.

Observant la Figura 11.6. podem observar que les línies que són absolutament rectes seran les que hem determinat la pertorbació exacta d'un d'ells, el que succeeix és que tots aquests elements propers a l'estructura fina són de la base $\{|n, l, j, M\rangle\}$ i els llunyans a la base $\{|n, l, m_l, m_s\rangle\}$ tenen una base compartida, tenint en la Figura que $|j = \frac{3}{2}, M = \frac{3}{2}\rangle = |m_l = 1, m_s = \frac{1}{2}\rangle$, en que tenen elements compartits en diferents bases.

Per acabar de treballar l'efecte Zeeman, anem a avaluar els límits que hem estudiat abans.

Camps magnètics petits o moderats

En el cas de disposar d'un camp magnètic extern moderat, tindrem que $\beta \ll \gamma$. Aleshores, si expandim les expressions anteriors de l'energia a primer ordre en β tindrem:

$$\begin{aligned}
 E_{n=2,1} &= E_2^{(0)} - 5\gamma + \beta \\
 E_{n=2,2} &= E_2^{(0)} - 5\gamma - \beta \\
 E_{n=2,3} &= E_2^{(0)} - \gamma + 2\beta \\
 E_{n=2,4} &= E_2^{(0)} - \gamma - 2\beta \\
 E_{n=2,A+} &= E_2^{(0)} - \gamma + \frac{2\beta}{3} \quad \left(M = \frac{1}{2}, j = \frac{3}{2}\right) \\
 E_{n=2,A-} &= E_2^{(0)} - 5\gamma + \frac{\beta}{3} \quad \left(M = \frac{1}{2}, j = \frac{1}{2}\right) \\
 E_{n=2,B+} &= E_2^{(0)} - \gamma - \frac{2\beta}{3} \quad \left(M = -\frac{1}{2}, j = \frac{3}{2}\right) \\
 E_{n=2,B-} &= E_2^{(0)} - 5\gamma - \frac{\beta}{3} \quad \left(M = -\frac{1}{2}, j = \frac{1}{2}\right)
 \end{aligned}$$

Així doncs, en el límit $\beta \rightarrow 0$, els vectors propis dels blocs A i B són:

$$|+\rangle_{A,B} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ i } |-\rangle_{A,B} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

és a dir, coincideixen amb la base on hem escrit el hamiltonià de dalt (la *base bona* per H_{FS} : $\{|j, M\rangle\}$).¹⁹ Observant els blocs A i B , veiem que efectivament a primer ordre (si no hi ha degeneració) els elements de fora de les diagonals no intervenen i que la correcció a l'energia ve determinada exclusivament pels elements diagonals corresponents als valors esperats de la pertorbació $\langle \psi_i | H_Z | \psi_i \rangle$. Lògicament, aquests valors són els que dona l'expressió general calculada amb anterioritat:

$$\Delta E_Z = M\mu_B B \left[1 + \frac{j(j+1) + \frac{3}{4} - l(l+1)}{2j(j+1)} \right]$$

¹⁹Recordem que per conèixer l'energia fins a un cert ordre $\mathcal{O}(k)$, només cal conèixer els autoestats fins a un ordre inferior $\mathcal{O}(k-1)$.

Camps magnètics intensos o molt alts

En el cas de disposar d'un camp magnètic extern intens, tindrem que $\beta \gg \gamma$. Aleshores, la interacció amb el camp magnètic domina, podent tractar H_{FS} com una pertorbació. Si expandim les expressions anteriors de l'energia a primer ordre en γ tindrem:

$$\begin{aligned}
 E_{n=2,1} &= E_2^{(0)} - 5\gamma + \beta \\
 E_{n=2,2} &= E_2^{(0)} - 5\gamma - \beta \\
 E_{n=2,3} &= E_2^{(0)} - \gamma + 2\beta \\
 E_{n=2,4} &= E_2^{(0)} - \gamma - 2\beta \\
 E_{n=2,A+} &= E_2^{(0)} - \frac{7}{3}\gamma + \beta \quad (M + m_s = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1) \\
 E_{n=2,A-} &= E_2^{(0)} - \frac{11}{3}\gamma \quad \left(M + m_s = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0 \right) \\
 E_{n=2,B+} &= E_2^{(0)} - \frac{11}{3}\gamma \quad (M + m_s = -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 0) \\
 E_{n=2,B-} &= E_2^{(0)} - \frac{7}{3}\gamma - \beta \quad \left(M + m_s = -\frac{1}{2} - \frac{1}{2} = -1 \right)
 \end{aligned}$$

Com era d'esperar, aquests valors també coincideixen amb els obtinguts pel límit de Paschen-Back²⁰. En el límit $\gamma \rightarrow 0$ (ordre zero), els autoestats en aquest cas no són trivials i ens vindran definits per:

$$\begin{aligned}
 |+\rangle_A &= \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} \sqrt{2} \\ -1 \end{pmatrix} \quad \text{i} \quad |-\rangle_A = \begin{pmatrix} 1 \\ \sqrt{2} \end{pmatrix} \\
 |+\rangle_B &= \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 1 \\ -\sqrt{2} \end{pmatrix} \quad \text{i} \quad |-\rangle_B = \begin{pmatrix} \sqrt{2} \\ 1 \end{pmatrix}
 \end{aligned}$$

Si ara utilitzem les expressions de $|\psi_i\rangle$ que hem definit prèviament a l'inici d'aquest estudi, és immediat veure que els estats $|\pm\rangle_{A,B}$ coincideixen en aquest límit amb els de la base desacoblada:

$$\begin{aligned}
 |+\rangle_A &= |1, 0\rangle \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \quad \text{i} \quad |-\rangle_A = |1, 1\rangle \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \\
 |+\rangle_B &= |1, -1\rangle \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \quad \text{i} \quad |-\rangle_B = |1, 0\rangle \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle
 \end{aligned}$$

²⁰Podem veure la representació d'aquestes energies a la Figura 11.6. corresponent a la zona de camp magnètic intens on veiem que els dos nivells $E_{n=2,A-}$ i $E_{n=2,B+}$ convergeixen a un mateix valor.

que efectivament corresponen a la base bona per H_Z .

Com hem vist a la Figura 11.6, la solució exacta (dins d'aquest ordre de pertorbacions) reproduïx l'estructura de nivells (incloent degeneracions) i la dependència lineal en β en els límits de camps moderats i alts, i interpola els seus valors per a camps magnètics intermedis, perdent la dependència lineal.

11.1.5 Constant d'acoblament entre spins. Estructura hiperfina

Per acabar amb la teoria de pertorbacions independent del temps estudiarem l'estructura hiperfina, que a primera instància podem dir que s'origina en l'acoblament entre dos spins i que produeix un desdoblament en els nivells energètics.

Si estudiem un sistema atòmic, concretament el de l'àtom d'hidrogen, el protó constitueix per ell mateix un dipol magnètic, tal que el seu moment dipolar és molt més petit que el de l'electró (11.27), ja que la massa està al denominador i la del protó és més gran:

$$\vec{\mu}_p = \frac{ge}{2m_p} \vec{S}_p \ll \vec{\mu}_e = -\frac{e}{m_e} \vec{S}_e \quad (11.50)$$

on g és el factor giromagnètic del protó, amb una descripció matemàtica més complexa que la de l'electró, però juga un paper similar²¹ en proporcionalitat entre el moment magnètic total de l'electró ($\vec{\mu}_l + \vec{\mu}_s$) i el moment angular total \vec{J} . Per altra banda, sabem que el protó és una estructura composta per tres quarks.

Si treballem amb l'electrodinàmica clàssica, el dipol $\vec{\mu}$ estableix un camp magnètic tal que:

$$\vec{B} = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} [3(\vec{\mu} \cdot \vec{e}_r) \vec{e}_r - \vec{\mu}] + \frac{2\mu_0}{3} \vec{\mu} \delta^3(\vec{r}) \quad (11.51)$$

Aleshores, el hamiltonià (11.25) de l'electró, en el camp magnètic que origina el moment dipolar del protó, serà:

$$H'_{HF} = \frac{\mu_0 g e^2}{8\pi m_p m_e} \frac{3(\vec{S}_p \cdot \vec{e}_r)(\vec{S}_e \cdot \vec{e}_r) - \vec{S}_p \cdot \vec{S}_e}{r^3} + \frac{\mu_0 g e^2}{3m_p m_e} \vec{S}_p \cdot \vec{S}_e \delta^3(\vec{r}) \quad (11.52)$$

²¹El factor g de Landé

Ara, a partir de la teoria de pertorbacions, la correcció de primer ordre de l'energia serà el valor esperat del hamiltonià (11.52) de pertorbació:

$$E_{FH}^{(1)} = \frac{\mu_0 g e^2}{8\pi m_p m_e} \left\langle \frac{3 \left(\vec{S}_p \cdot \vec{e}_r \right) \left(\vec{S}_e \cdot \vec{e}_r \right) - \vec{S}_p \cdot \vec{S}_e}{r^3} \right\rangle + \frac{\mu_0 g e^2}{3m_p m_e} \langle \vec{S}_p \cdot \vec{S}_e \rangle |\psi(0)|^2 \quad (11.53)$$

Per simplificar l'estudi i presentar de forma qualitativa i introductòria aquest fenomen, treballarem en el cas de $l = 0$, o en altres paraules, en l'estat fonamental. En aquest cas, com la funció d'ona presenta simetria esfèrica, el primer valor esperat serà zero. De totes maneres, a partir de les definicions de les funcions d'ona de l'àtom d'hidrogen determinem que $|\psi_{100}(0)|^2 = \frac{1}{\pi a_0^3}$. Aleshores, de (11.26):

$$E_{HF}^{(1)} = \frac{\mu_0 g e^2}{3\pi m_p m_e a_0^3} \langle \vec{S}_p \cdot \vec{S}_e \rangle \quad (11.54)$$

tal que aquesta energia és l'anomenada **energia d'acoblament spin-spin**, doncs tenim el producte escalar de dos spins. En presència d'aquest acoblament spin-spin, el moment angular intrínsec del protó i l'electró ja no es conserven i tindrem que els estats *bons* seran els vectors propis de l'spin total:

$$\vec{S} \equiv \vec{S}_e + \vec{S}_p$$

Si ara procedim de manera similar a la interacció spin òrbita, és trivial obtenir:

$$\vec{S}_p \cdot \vec{S}_e = \frac{1}{2} (S^2 - S_e^2 - S_p^2) \quad (11.55)$$

Aleshores, com tant l'electró com el protó tenen spin $\frac{1}{2}$, tindrem que $S_e^2 = S_p^2 = \frac{3}{4}\hbar^2$, havent de considerar dos possibles estats: el triplet i el singlet. En el triplet, els spins es troben en paral·lel i el seu spin total serà 1, tenint que $S^2 = 2\hbar^2$. Per altra banda, en el singlet, l'spin total serà 0, tenint que $S^2 = 0$, per tant, fent servir (11.54) i (11.55) tindrem:

$$E_{HF}^{(1)} = \begin{cases} \frac{g\hbar^4}{3m_p m_e^2 c^2 a_0^4} & ; \text{ (triplet) } \\ -\frac{g\hbar^4}{m_p m_e^2 c^2 a_0^4} & ; \text{ (singlet) } \end{cases} \quad (11.56)$$

Si ho representem (vegeu Figura 11.7.) podem veure com l'acoblament spin-spin ens trenca la degeneració de l'estat fonamental, separant aquest amb un nivell

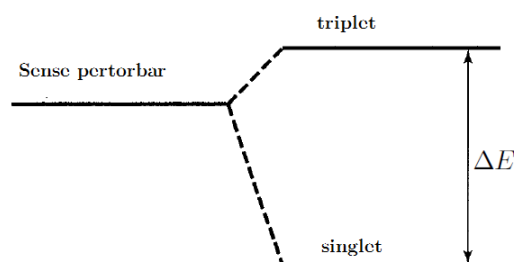


Figura 11.7: Representació del desdoblament en l'energia de l'estat fonamental de l'àtom d'hidrogen (estructura hiperfina).

més elevat (triplet) i un més inferior (singlet), tenint que la diferència d'energia serà:

$$\Delta E = \frac{4g\hbar^4}{3m_p m_e^2 c^2 a_0^4} = 5.88 \cdot 10^{-6} eV \quad (11.57)$$

Aquí podem avaluar la freqüència d'emissió que presenta un fotó en la transició del triplet al singlet:

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = 1420 \text{ MHz} \quad (11.58)$$

que correspon a la longitud d'ona de $\lambda = \frac{c}{\nu} = 21 \text{ cm}$, corresponent a la regió de l'espectre de microones. Aquesta línia de 21 cm és una de les formes més penetrants i omnipresents de la radiació de l'univers.

11.2 Teoria de pertorbacions depenents del temps

Fins aquest punt, hem tractat el que s'anomena habitualment estàtica quàntica, amb el permís de l'aproximació WKB que veurem més endavant; on el potencial que avaluàvem era una funció independent del temps $V(\vec{r}, t) = V(\vec{r})$ i on l'equació d'Schrödinger que depèn del temps venia determinada per

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

amb la què podem resoldre pel mètode de separació de variables a partir d'una operació unitària corresponent a l'operador de l'evolució temporal com:

$$\psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) e^{-i \frac{E_a}{\hbar} t}$$

on en aquest cas, podem obtenir les funcions d'ona a partir de combinacions lineals dels nostres estats estacionaris i també les seves energies (valors propis) i les respectives probabilitats, doncs eren constants al llarg de l'evolució i complien l'equació d'Schrödinger independent del temps:

$$H\psi = E\psi$$

Si ara el que volem és avaluar les transicions permeses d'un nivell a un altre, haurem d'introduir un potencial amb dependència temporal, el que ens portarà a la **dinàmica quàntica**. En aquest cas, la contribució del hamiltonià corresponent a la dependència temporal serà petita comparada amb la part independent del temps, podent tractar aquesta contribució dinàmica com una pertorbació al nostre hamiltonià:

$$H = H_0 + V(t) \quad (11.59)$$

A continuació presentarem els aspectes teòrics més rellevants de les pertorbacions depenents del temps per disposar de la teoria bàsica per estudiar els processos físics més destacats: absorció i emissió de radiació en l'àtom, el que es coneix com a la teoria vella de Bohr pel salt quàntic els quals no tractarem. Aquests tipus de pertorbacions els tractarem a les notes d'Òptica, concretament a la teoria semi-clàssica d'interacció llum-matèria, pel què en aquestes notes, només presentarem la teoria associada a l'essència de la pertorbació, presentant l'àtom en dos nivells, les pertorbacions sinusoïdals i la transició de probabilitat.

11.2.1 Àtom de dos nivells

Començarem suposant que ens trobem en un sistema no pertorbat de dos estats, ψ_a i ψ_b . Aleshores, aquests estats seran propis del hamiltonià no pertorbat tal que:

$$H_0\psi_a = E_a\psi_a \text{ i } H_0\psi_b = E_b\psi_b \quad (11.60)$$

on es complirà la condició d'ortogonalitat:

$$\langle \psi_a | \psi_b \rangle = \delta_{ab} \quad (11.61)$$

i podem definir una combinació lineal d'ambdós com:

$$\Psi(0) = c_a \psi_a + c_b \psi_b \quad (11.62)$$

No ens interessa que són els nostres estats (funcions d'ona, spinors,...) sinó la dependència temporal d'aquests. Aleshores, si ens trobem en absència de pertorbació, com bé sabem, (11.62) evolucionarà en el temps com:

$$\Psi(t) = c_a \psi_a e^{-i \frac{E_a}{\hbar} t} + c_b \psi_b e^{-i \frac{E_b}{\hbar} t} \quad (11.63)$$

i com han de ser estats físics, haurem d'imposar la normalització:

$$|c_a|^2 + |c_b|^2 = 1$$

Ara suposem que introduïm una pertorbació $V(t)$, si els nostres estats continuen constituint un conjunt complet, l'expressió (11.63) ara serà:

$$\Psi(t) = c_a(t) \psi_a e^{-i \frac{E_a}{\hbar} t} + c_b(t) \psi_b e^{-i \frac{E_b}{\hbar} t} \quad (11.64)$$

on ara c_a i c_b són funcions del temps.

Per tant, el nostre objectiu serà determinar c_a i c_b en funció del temps²². Per fer-ho considerem que la partícula es troba inicialment a l'estat ψ_a tal i com representem a la Figura 11.8.

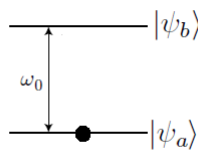


Figura 11.8: Sistema de dos nivells pertorbat, on la partícula es troba inicialment a l'estat ψ_a .

Així doncs, per la configuració del nostre sistema, tindrem que $c_a(0) = 1$ i $c_b(0) = 0$ i al cap d'un temps t_1 ens trobarem a $c_a(t_1) = 0$ i $c_b(t_1) = 1$, tal que tindrem una transició de l'estat ψ_a al ψ_b .

²²Aquests tipus de pertorbacions les veurem en detall a les notes d'Òptica. Concretament a la secció d'interacció semi-clàssica de llum-matèria.

Per tant, hem de determinar els nostres coeficients imposant que la nostra funció (11.64) compleixi l'equació de Schrödinger depenent del temps pel nostre hamiltonià (11.59):

$$(H_0 + V(t)) \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

Aleshores:

$$\begin{aligned} & c_a (H_0 \psi_a) e^{-i \frac{E_a}{\hbar} t} + c_b (H_0 \psi_b) e^{-i \frac{E_b}{\hbar} t} + c_a (V(t) \psi_a) e^{-i \frac{E_a}{\hbar} t} \\ & + c_b (V(t) \psi_b) e^{-i \frac{E_b}{\hbar} t} = i\hbar \left[\dot{c}_a \psi_a e^{-i \frac{E_a}{\hbar} t} + \dot{c}_b \psi_b e^{-i \frac{E_b}{\hbar} t} + \right. \\ & \left. + c_a \psi_a \left(-i \frac{E_a}{\hbar} \right) e^{-i \frac{E_a}{\hbar} t} + c_b \psi_b \left(-i \frac{E_b}{\hbar} \right) e^{-i \frac{E_b}{\hbar} t} \right] \end{aligned}$$

Si tenim present (11.60), els primers dos termes de l'esquerra es cancel·len amb els dos darrers termes de la dreta, tenint al final :

$$c_a (V(t) \psi_a) e^{-i \frac{E_a}{\hbar} t} + c_b (V(t) \psi_b) e^{-i \frac{E_b}{\hbar} t} = i\hbar \left[\dot{c}_a \psi_a e^{-i \frac{E_a}{\hbar} t} + \dot{c}_b \psi_b e^{-i \frac{E_b}{\hbar} t} \right] \quad (11.65)$$

Per aïllar \dot{c}_a apliquem $\langle \psi_a |$ per fer ús de les propietats d'ortogonalitat (11.61) tal que:

$$\begin{aligned} c_a \langle \psi_a | V(t) | \psi_a \rangle e^{-i \frac{E_a}{\hbar} t} + c_b \langle \psi_a | V(t) | \psi_b \rangle e^{-i \frac{E_b}{\hbar} t} &= i\hbar \dot{c}_a e^{-i \frac{E_a}{\hbar} t} = \\ c_a V_{aa} e^{-i \frac{E_a}{\hbar} t} + c_b V_{ab} e^{-i \frac{E_b}{\hbar} t} &= i\hbar \dot{c}_a e^{-i \frac{E_a}{\hbar} t} \end{aligned}$$

on hem definit

$$\langle \psi_i | V(t) | \psi_j \rangle \equiv V_{ij} \quad (11.66)$$

per abreviar la notació.

Si ara multipliquem a banda i banda per $-\frac{i}{\hbar} e^{i \frac{E_a}{\hbar} t}$, obtindrem:

$$\dot{c}_a = -\frac{i}{\hbar} \left[c_a V_{aa} + c_b V_{ab} e^{-i \frac{(E_b - E_a)}{\hbar} t} \right] \quad (11.67)$$

Si fem un raonament similar per \dot{c}_b , obtindrem:

$$\dot{c}_b = -\frac{i}{\hbar} \left[c_b V_{bb} + c_a V_{ba} e^{i \frac{(E_b - E_a)}{\hbar} t} \right] \quad (11.68)$$

Les equacions (11.67) i (11.68) ens determinen els nostres coeficients (amplituds de probabilitat) $c_a(t)$ i $c_b(t)$, que si els considerem ambdós serà completament equivalent a l'equació d'Schrödinger depenent del temps per a un sistema de dos

nivells. Habitualment, els elements de la matriu diagonal de $V(t)$ són zero²³, tenint:

$$V_{aa} = V_{bb} = 0$$

Aleshores, en aquest cas, les equacions (11.67) i (11.68) es simplifiquen com:

$$\begin{cases} \dot{c}_a &= -\frac{i}{\hbar} V_{ab} e^{-i\omega_0 t} c_b \\ \dot{c}_b &= -\frac{i}{\hbar} V_{ba} e^{i\omega_0 t} c_a \end{cases} \quad (11.69)$$

on hem utilitzat

$$\omega_0 \equiv \frac{E_b - E_a}{\hbar} \quad (11.70)$$

assumint que $E_b \geq E_a$.

Fins ara tot era exacta. Ara, tal i com vam fer a la teoria de pertorbacions independents del temps, si considerem que la nostra pertorbació és petita, segons les nostres condicions inicials (Figura 11.8) tindrem que quan no hi ha pertorbació:

$$c_a(0) = 1; \quad c_b(0) = 0 \quad (11.71)$$

Aleshores, la correcció a ordre zero serà:

$$c_a^{(0)}(t) = 1; \quad c_b^{(0)}(t) = 0 \quad (11.72)$$

A primer ordre, introduïm (11.72) a (11.69), obtenint:

$$\begin{aligned} \dot{c}_a = 0 &\Rightarrow c_a^{(1)}(t) = 1 \\ \dot{c}_b &= -\frac{i}{\hbar} V_{ba} e^{i\omega_0 t} \Rightarrow \\ \Rightarrow c_b^{(1)}(t) &= -\frac{i}{\hbar} \int_0^t V_{ba}(t') e^{i\omega_0 t'} dt' \end{aligned} \quad (11.73)$$

Si ara introduïm $c_a^{(1)}$ i $c_b^{(1)}$ a la dreta de (11.69) obtindrem la correcció a segon ordre:

$$\begin{aligned} \dot{c}_a &= -\frac{i}{\hbar} V_{ab} e^{-i\omega_0 t} \left(-\frac{i}{\hbar} \right) \int_0^t V_{ba}(t') e^{i\omega_0 t'} dt' \Rightarrow \\ c_a^{(2)}(t) &= 1 - \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t V_{ab}(t') e^{-i\omega_0 t'} \left[\int_0^{t'} V_{ba}(t'') e^{i\omega_0 t''} dt'' \right] dt' \end{aligned} \quad (11.74)$$

²³En el cas més general aquests no seran zero.

on $c_b^{(2)}(t) = c_b^{(1)}(t)$.

Podem realitzar aquest procés indefinidament, sempre i quan introduïm l' n -èssim ordre de la correcció a la dreta de (11.69) i després resolde per $n+1$ -èssim ordre de correcció. Per altra banda, c_a serà modificat en correccions d'ordre parell i c_b en correccions d'ordre imparell. Observem que l'error que es presenta a primer ordre de correcció és pel fet de que $|c_a^{(1)}(t)|^2 + |c_b^{(1)}(t)|^2 \neq 1$, no obstant això; si que és igual a 1 en el primer ordre de correcció en $V(t)$, que és tot el que podem esperar a primer ordre de correcció. Ens succeeix el mateix quan avaluem ordres superiors.

11.2.2 Pertorbacions sinusoidals. Transició de probabilitat.

Imaginem ara que la nostra pertorbació és del tipus sinusoidal, tal que:

$$V(\vec{r}, t) = V_0(\vec{r}) \cos(\omega t) \quad (11.75)$$

on de la mateixa manera que abans:

$$V_{ab} = V_0^{ab} \cos(\omega t) \quad (11.76)$$

Si ara ens centrem a treballar exclusivament a primer ordre, per (11.73):

$$\begin{aligned} c_b^{(1)}(t) &\cong -\frac{i}{\hbar} V_0^{ba} \int_0^t \cos(\omega t') e^{i\omega_0 t'} dt' = -\frac{iV_0^{ba}}{2\hbar} \int_0^t \left[e^{i(\omega_0+\omega)t'} + e^{i(\omega_0-\omega)t'} \right] dt' = \\ c_b^{(1)}(t) &= -\frac{V_0^{ba}}{2\hbar} \left[\frac{e^{i(\omega_0+\omega)t} - 1}{(\omega_0 + \omega)} + \frac{e^{i(\omega_0-\omega)t} - 1}{(\omega_0 - \omega)} \right] \end{aligned} \quad (11.77)$$

Així doncs, aquesta serà la solució, però per simplificar els càlculs, considerarem que la freqüència del potencial sinusoidal (ω) és aproximadament la freqüència de transició entre els dos nivells (ω_0), i per tant:

$$\omega_0 + \omega \gg |\omega_0 - \omega|$$

Aleshores, el primer terme de (11.77) serà molt més petit que el segon, tenint:

$$\begin{aligned}
 c_b^{(1)}(t) &\cong -\frac{V_0^{ba}}{2\hbar} \frac{e^{i(\omega_0-\omega)\frac{t}{2}}}{(\omega_0-\omega)} \left[e^{i(\omega_0-\omega)\frac{t}{2}} - e^{-i(\omega_0-\omega)\frac{t}{2}} \right] = \\
 &= -i \frac{V_0^{ba}}{\hbar} \frac{e^{i(\omega_0-\omega)\frac{t}{2}}}{(\omega_0-\omega)} \sin\left(\frac{(\omega_0-\omega)t}{2}\right)
 \end{aligned}
 \tag{11.78}$$

Així doncs, si la nostra partícula comença a l'estat ψ_a i al cap d'un temps t , es troba a ψ_b , la probabilitat de que aquest esdeveniment succeeixi d'aquesta forma ve determinada per la **transició de probabilitat**:

$$\boxed{Pr_{a \rightarrow b}(t) = \left| c_b^{(1)}(t) \right|^2 \cong \frac{|V_0^{ba}|^2 \sin^2\left((\omega_0-\omega)\frac{t}{2}\right)}{\hbar^2 (\omega_0-\omega)^2}}
 \tag{11.79}$$

Tenint que la transició de probabilitat és una funció del temps quan el nostre potencial pertorbatiu és una funció sinusoidal que depèn del temps. La representació de la funció (11.79) la podem trobar a la Figura 11.9.

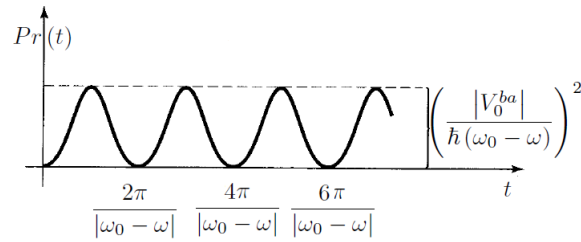


Figura 11.9: Transició de probabilitat per una pertorbació sinusoidal al llarg del temps.

Capítol 12

Aproximació adiabàtica

En aquest capítol estudiarem l'aproximació adiabàtica de forma introductòria. Treballarem el teorema d'aproximació adiabàtica, on definirem els tipus de processos corresponents i la demostració del mateix. Per altra banda, presentarem la fase de BERRY, on treballarem els processos no holonòmics¹, la fase geomètrica i l'efecte AHARONOV-BOHM.

Aquest serà el darrer mètode aproximat que considerarem pel que fa a la dinàmica quàntica², ja que després presentarem l'aproximació de WKB, corresponent altra vegada a un sistema quàntic estàtic.

12.1 El teorema adiabàtic

Abans de res, hem de definir què volem dir amb un procés adiabàtic. Si imaginem un pèndol perfecte (sense fricció, ideal) que oscil·la endavant i endarrera en un pla vertical i agafem el seu suport i el sacsegem amb diferent intensitat, la base del pèndol oscil·larà de forma caòtica. Però si movem el suport de forma suau i constant, el pèndol continuarà movent-se d'una manera suau, en el mateix plànol i amb la mateixa amplitud. Aquest canvi gradual en les condicions externes és el que caracteritza un procés adiabàtic.

L'estratègia bàsica per analitzar un procés adiabàtic és, primer, resoldre el problema amb els paràmetres externs fixats i, al final, permetem que el sistema evolucioni en el temps.

¹Veure a les notes de «Mecànica Clàssica» a la part de Mecànica Analítica.

²Un altre mètode aproximat interessant corresponent a sistemes dinàmics és l'aproximació de *Scattering*, però que no presentarem.

En la Mecànica Quàntica, el contingut essencial de l'aproximació adiabàtica es pot emetre en forma de teorema:

Suposem que el hamiltonià canvia gradualment d'una forma inicial H_i a una altra de final H_f . Si la partícula estava inicialment en el n -èssim estat propi de H_i , ens portarà directament a l'estat propi de H_f .

Teorema adiabàtic

Per aquest teorema³ es suposa que l'espectre és discret i no degenerat. Il·lustrem-lo amb un exemple.

Suposem que preparem una partícula en l'estat fonamental d'un pou quadrat infinit (Figura 12.1), de manera que el seu estat inicial serà:

$$\psi_i(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right) \quad (12.1)$$

Si variem gradualment la paret dreta del pou de a a $2a$ (Figura 12.1b), el teorema adiabàtic ens garanteix que la partícula acabarà en l'estat fonamental del pou expandit, amb funció d'ona:

$$\psi_f(x) = \sqrt{\frac{1}{a}} \sin\left(\frac{\pi}{2a}x\right) \quad (12.2)$$

i només cal que realitzem el procés lentament.

Però si variem bruscament la paret (expansió sobtada Figura 12.1c), l'estat resultant continuarà essent la funció d'ona (12.1), la qual serà una combinació lineal complicada dels estats propis del nou hamiltonià.

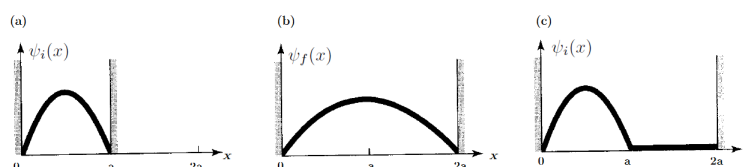


Figura 12.1: (a) Partícula inicialment en l'estat fonamental d'un pou quadrat infinit. (b) Expansió suau (procés adiabàtic) on la partícula roman a l'estat fonamental. (c) Expansió brusca, on la partícula es queda, momentàneament, al seu estat inicial.

³El qual no demostrarem, doncs a part de ser una demostració feixuga, es pot trobar al Griffiths en tot el detall.

12.2 Fase de Berry

En aquesta secció estudiarem la fase de Berry. Aquesta fase, també anomenada fase geomètrica, és la que adquireix un sistema al efectuar una trajectòria que el retorna al punt original, mentre que es troba subjecte a un paràmetre que varia de forma adiabàtica. Dividirem l'estudi en tres subseccions, on anirem manipulant el sistema avaluat per obtenir aquesta fase i veure quins efectes físics són rellevants.

12.2.1 Processos no holonòmics

Considerem un pèndol sense friccions -així com el de la secció anterior- de manera que traslладem el seu suport des d'un lloc a un altre. Com hem comentat, si el canvi de posicionament del suport és suficientment lent (un moviment lent en comparació amb el període d'oscil·lació del pèndol), el pèndol continuarà oscil·lant al mateix pla i amb la mateixa amplitud. No obstant això, si aquest passés fins al pol nord i el posicionem amb un gir, el nou plànol presentarà un angle Θ respecte al pla antic, on Θ és l'angle entre les línies de sentit cap al sud i el nord.

En aquest cas, Θ és igual a l'angle sòlid Ω , en el centre de la Terra. En aquesta situació, essent R el radi de la Terra, el camí al voltant del qual portem el pèndol des de la posició inicial a la final, ens vindrà descrit per una fracció $\frac{\Theta}{2\pi}$ de l'hemisferi nord, de manera que la seva àrea serà:

$$A = \frac{1}{2} \left(\frac{\Theta}{2\pi} \right) 4\pi R^2 = \Theta R^2$$

i, per tant:

$$\Theta = \frac{A}{R^2} \equiv \Omega \quad (12.3)$$

El pèndol de Foucault és un exemple d'aquest tipus de transport adiabàtic al voltant d'un circuit tancat en una esfera, només que en aquest cas, és la rotació de la Terra que s'encarrega de realitzar el transport adiabàtic. L'angle sòlid subtendit per una línia de latitud θ_0 ens ve descrit per:

$$\Omega = \int \sin(\theta) d\theta d\phi = 2\pi (1 - \cos(\theta_0)) \quad (12.4)$$

Pel que fa a la Terra, la precessió diària del pèndol de Foucault és $2\pi \cos(\theta_0)$,⁴ en un sentit, doncs cada motor cíclic és un dispositiu no holonòmic (no realista):

⁴Es pot consultar en detall a les notes de Mecànica Clàssica, a la part de Sòlid rígid i Mecànica de Fluids.

al final de cada cicle, el mòbil ha avançat una mica o s'ha aixecat lleugerament pel pes. Aquesta idea s'ha aplicat fins i tot, a la locomoció de microbis en un fluid a baix número de Reynolds⁵.

A la següent subsecció, estudiarem els sistemes no holonòmics al llarg dels processos adiabàtics, on intentarem diferenciar l'estat final de l'inicial d'un sistema, on els paràmetres del hamiltonià els portem adiabàticament al voltant d'un cicle tancat.

12.2.2 Fase geomètrica

Considerem un hamiltonià independent del temps, de manera que complirà:

$$H\psi_n(x) = E_n\psi_n(x)$$

de manera que roman a l'estat general, afegint simplement un factor de fase:

$$\psi_n(x, t) = \psi_n(x)e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}} \quad (12.5)$$

Si ara el hamiltonià varia en el temps, les funcions pròpies i els valors propis també variaran:

$$H(t)\psi_n(x, t) = E_n(t)\psi_n(x, t) \quad (12.6)$$

No obstant això, el teorema adiabàtic ens diu que quan el hamiltonià varia suaument, la partícula que comença al n -èssim estat propi, resta en aquest estat i, com a molt, adquirirà un factor de fase que dependrà del temps, fins i tot a mesura que evoluciona la funció pròpia. D'aquesta manera:

$$\Psi_n(x, t) = \psi_n(x, t)e^{i\theta_n(t)}e^{i\gamma_n(t)} \quad (12.7)$$

on

$$\theta_n(t) = -\frac{1}{\hbar} \int_0^t E_n(t') dt' \quad (12.8)$$

és l'anomenada **fase dinàmica** i $\gamma_n(t)$ la **fase geomètrica**.

De fet, com l'equació (12.6) i la condició de normalització, només ens determina $\psi_n(x, t)$ una fase arbitrària que, en principi, pot ser escollida independentment d'un instant de temps, hem de permetre un factor de fase arbitrari en l'equació (12.7). Observem, que aquesta energia no es conserva, ja que la variació del

⁵El número de Reynolds el presentem en detall a les notes de Fluids i Superfluids.

hamiltonià provoca un impuls d'energia dins o fora del sistema.

Si relacionem l'expressió (12.7) amb l'equació de Schrödinger dependent del temps:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H(t)\Psi \quad (12.9)$$

podrem desenvolupar una fórmula senzilla per l'evolució temporal de la fase geomètrica:

$$\begin{aligned} i\hbar \left[\frac{\partial \psi_n}{\partial t} e^{i\theta_n} e^{i\gamma_n} - \frac{i}{\hbar} E_n \psi_n e^{i\theta_n} e^{i\gamma_n} + i \frac{d\gamma_n}{dt} e^{i\theta_n} e^{i\gamma_n} \right] = \\ = [H\psi_n] e^{i\theta_n} e^{i\gamma_n} = E_n \psi_n e^{i\theta_n} e^{i\gamma_n} \end{aligned}$$

aleshores:

$$\frac{\partial \psi_n}{\partial t} + i\psi_n \frac{d\gamma_n}{dt} = 0 \quad (12.10)$$

tal que si prenem el producte intern amb ψ_n , obtindrem:

$$\frac{d\gamma_n}{dt} = i \left\langle \psi_n \left| \frac{\partial \psi_n}{\partial t} \right. \right\rangle \quad (12.11)$$

Ara, $\psi_n(x, t)$ depèn del temps, doncs tenim alguns paràmetres $R(t)$ en el hamiltonià que depenen del temps. Per tant:

$$\frac{d\gamma_n}{dt} = i \left\langle \psi_n \left| \frac{\partial \psi_n}{\partial R} \right. \right\rangle \frac{dR}{dt} \quad (12.12)$$

tal que si resollem:

$$\gamma_n(t) = i \int_0^t \left\langle \psi_n \left| \frac{\partial \psi_n}{\partial R} \right. \right\rangle \frac{dR}{dt'} dt' = i \int_{R_i}^{R_f} \left\langle \psi_n \left| \frac{\partial \psi_n}{\partial R} \right. \right\rangle dR \quad (12.13)$$

Si considerem que presenta un moviment cíclic, de manera que el hamiltonià retorna al punt de partida al cap d'un temps T , $R_i = R_f$ i, aleshores, $\gamma_n(T) = 0$, cosa que no presenta res interessant. No obstant això, assumirem que hi ha un únic paràmetre en el hamiltonià que varia. Si suposem que tenim N elements d'aquests, $R_1(t)$, $R_2(t)$, ..., $R_N(t)$, tindrem:

$$\frac{\partial \psi_n}{\partial t} = \frac{\partial \psi_n}{\partial R_1} \frac{dR_1}{dt} + \frac{\partial \psi_n}{\partial R_2} \frac{dR_2}{dt} + \dots + \frac{\partial \psi_n}{\partial R_N} \frac{dR_N}{dt} = (\nabla_R \psi_n) \cdot \frac{d\vec{R}}{dt} \quad (12.14)$$

en aquest cas, l'expressió (12.13) ens resultarà:

$$\gamma_n(t) = i \int_{\vec{R}_i}^{\vec{R}_f} \langle \psi_n | \nabla_R \psi_n \rangle \cdot d\vec{R} \quad (12.15)$$

En aquest cas, si el hamiltonia retorna al punt de partida al cap d'un temps T , la fase geomètrica neta variarà:

$$\gamma_n(T) = i \oint_{\vec{R}_i}^{\vec{R}_f} \langle \psi_n | \nabla_R \psi_n \rangle \cdot d\vec{R} \quad (12.16)$$

corresponent a una integral de línia al voltant d'un bucle tancat en un paràmetre espacial, i en general no és zero. Aquesta expressió va ser determinada per primer cop per Berry al 1984, i és per aquest motiu que s'anomena **fase de Berry**.

Per altra banda, la fase dinàmica acumulada ens vindrà descrita per:

$$\theta_n(T) = -\frac{1}{\hbar} \int_0^T E_n(t') dt' \quad (12.17)$$

La fase de Berry s'associa sovint a l'estudi del flux magnètic i, és en aquest context, on avaluarem el següent punt, on descriurem l'efecte Aharonov-Bohm.

12.2.3 Efecte Aharonov-Bohm

En l'electrodinàmica clàssica, els potencials φ i \vec{A} ⁶ no es poden mesurar directament. Aquestes quantitats ens descriuran els camps magnètics i elèctrics de la manera següent:

$$\begin{cases} \vec{E} = -\nabla\varphi - \frac{\partial\vec{A}}{\partial t} \\ \vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A} \end{cases} \quad (12.18)$$

Les lleis de Maxwell i la força de Lorentz no presenten una referència d'aquests potencials. De fet, és per aquest motiu que sorgeix la teoria de les transformacions *gauge*⁷, les quals no presenten cap modificació als camps.

A la Mecànica Quàntica, els potencials juguen un rol més important. El ha-

⁶Potencial escalar i vectorial, respectivament. A les notes d'Òptica, concretament a la part d'Òptica moderna, realitzem un estudi de l'electrodinàmica per quantificar aquest sistema i realitzar l'estudi de l'emissió espontànea entre altres.

⁷Es poden consultar a les notes de Electromagnetisme.

miltonià d'un camp electromagnètic el podem presentar en termes d'aquests potencials, enlloc dels camps elèctric i magnètic, com:

$$H = \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - q\vec{A} \right)^2 + q\varphi \quad (12.19)$$

Al 1959, Aharonov i Bohm van mostrar que el vector potencial pot afectar al comportament quàntic d'una partícula carregada que no es troba en un camp electromagnètic. Per presentar aquest efecte, presentarem primerament un exemple senzill per familiaritzar-nos amb el sistema.

Imaginem una partícula que està restringida a moure's al llarg d'un cercle de radi b . Al llarg de l'eix, es troba un solenoide de radi $a < b$, el qual té un camp magnètic \vec{B} (Vegeu Figura 12.2a). Si considerem aquest solenoide molt llarg, de manera que al seu interior el camp magnètic és uniforme i a l'exterior és zero, es pot comprobar que el vector potencial no serà zero:

$$\vec{A} = \frac{\Phi}{2\pi r} \vec{e}_\phi, \quad (r > a) \quad (12.20)$$

on hem considerat coordenades cilíndriques i $\Phi = \pi a^2 B$ és el flux magnètic a través del solenoide. Si el solenoide no està carregat, el potencial escalar és zero, tenint que el hamiltonià (12.19) serà:

$$H = \frac{1}{2m} \left[-\hbar^2 \nabla^2 + q^2 A^2 + 2i\hbar q \vec{A} \cdot \nabla \right] \quad (12.21)$$

i com només depèn de l'angle azimutal⁸, l'equació de Schrödinger es podrà escriure com:

$$\frac{1}{2m} \left[-\frac{\hbar^2}{b^2} \frac{d^2}{d\phi^2} + \left(\frac{q\Phi}{2\pi b} \right)^2 + i \frac{\hbar q \Phi}{\pi b^2} \frac{d}{d\phi} \right] \psi(\phi) = E\psi(\phi) \quad (12.22)$$

tal que la podem reexpressar com una equació diferencial:

$$\frac{d^2\psi}{d\phi^2} - 2i\beta \frac{d\psi}{d\phi} + \epsilon\psi = 0 \quad (12.23)$$

on els coeficients constants són:

$$\beta \equiv \frac{q\Phi}{2\pi\hbar} ; \quad \epsilon \equiv \frac{2mb^2 E}{\hbar^2} - \beta^2 \quad (12.24)$$

⁸ $\theta = \frac{\pi}{2}$ i $r = b$

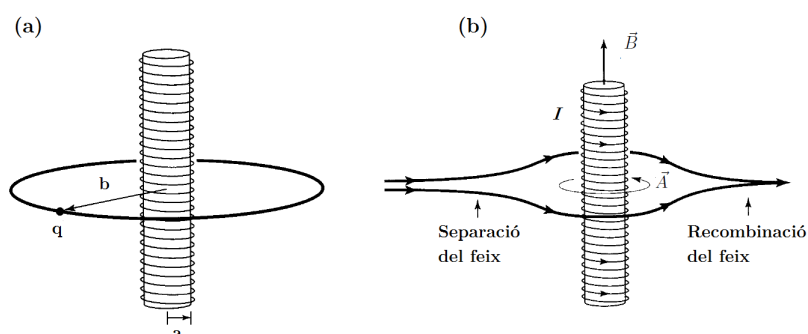


Figura 12.2: (a) Càrrega en moviment circular al voltant d'un solenoide. (b) Efecte Aharonov-Bohm: el feix d'electrons es separa al passar pel solenoide, per després tornar-se a ajuntar. Adaptada de © Griffiths Fig. 10.12 & 10.13.

L'equació diferencial ens presenta una solució de la forma:

$$\psi = \mathcal{A}e^{i\lambda\phi} \quad (12.25)$$

on

$$\lambda = \beta \pm \sqrt{\beta^2 + \epsilon} = \beta \pm \frac{b}{\hbar} \sqrt{2mE}$$

Aleshores, per la continuïtat de $\psi(\phi)$, al punt $\phi = 2\pi$, requereix que λ sigui un nombre enter n , de manera que els valors propis ens vindran determinats per

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2mb^2} \left(n - \frac{q\Phi}{2\pi\hbar} \right)^2 \quad (12.26)$$

amb $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

Per generalitzar el sistema, podem suposar que la partícula es mou a través de la regió on el camp magnètic és zero⁹. Assumirem que el potencial vectorial és estatic, podent-se generalitzar per a potencials dependents del temps. Aleshores, l'equació de Schrödinger dependent del temps ens vindrà descrita per:

$$\left[\frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - q\vec{A} \right)^2 + V \right] \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (12.27)$$

on l'energia potencial V es pot simplificar si escrivim l'estat com:

$$\Psi = e^{ig} \Psi' \quad (12.28)$$

⁹ $\vec{\nabla} \times \vec{A} = 0$

amb

$$g(\vec{r}) \equiv \frac{q}{\hbar} \int_{\mathcal{O}}^{\vec{r}} \vec{A}(\vec{r}') \cdot d\vec{r}' \quad (12.29)$$

essent \mathcal{O} un punt de referència.

Utilitzant (12.28), el gradient de la nostra funció d'ona, a partir de propietats vectorials, serà:

$$\nabla\Psi = e^{ig} (i\nabla g) \Psi' + e^{ig} (\nabla\Psi')$$

i com $\nabla g = \frac{q}{\hbar} \vec{A}$, tindrem:

$$\left(\frac{\hbar}{i} \nabla - q\vec{A} \right) \Psi = \frac{\hbar}{i} e^{ig} \nabla\Psi' \quad (12.30)$$

de la què es segueix:

$$\left(\frac{\hbar}{i} \nabla - q\vec{A} \right)^2 \Psi = -\hbar^2 e^{ig} \nabla^2 \Psi' \quad (12.31)$$

Si introduïm aquesta expressió a (12.27), obtindrem:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi' + V\Psi' = i\hbar \frac{\partial \Psi'}{\partial t} \quad (12.32)$$

Aharonov i Bohm van proposar un experiment en el que un feix d'electrons es separava en dos, vorejant el solenoide abans de tornar-se a ajuntar (Vegeu Figura 12.2b).

En aquest experiment, el feix només s'ajunta en les regions on el camp magnètic és zero. No obstant això, el vector potencial \mathbf{A} no és zero, tal que si assumim que V és igual en les dues cares, els dos feixos arribaran a diferent fase:

$$g = \frac{q}{\hbar} \int \vec{A} \cdot d\vec{r} = \frac{q\Phi}{2\pi\hbar} \int \left(\frac{1}{r} \vec{e}_\phi \right) \cdot (r\vec{e}_\phi d\phi) = \pm \frac{q\Phi}{2\hbar} \quad (12.33)$$

Aleshores, els feixos arribaran desfasats per una quantitat proporcional al flux magnètic que envolten els seus camins:

$$\Delta\delta = \frac{q\Phi}{\hbar}$$

Per formalitzar l'efecte Aharonov-Bohm, suposem una partícula carregada dins d'una caixa, centrada al punt \mathbf{R} i amb un potencial $V(\vec{r} - \vec{R})$. D'aquesta manera, les funcions pròpies del hamiltonià del sistema, ens vindran determinades

per:

$$\left\{ \frac{1}{2m} \left[\frac{\hbar}{i} \nabla - q\vec{A}(\vec{r}') \right]^2 + V(\vec{r}' - \vec{R}) \right\} \psi_n = E_n \psi_n \quad (12.34)$$

En aquest cas, les solucions seran de l'estil

$$\psi_n = e^{ig} \psi'_n \quad (12.35)$$

on

$$g = \frac{q}{\hbar} \int_{\vec{R}}^{\vec{r}} \vec{A}(\vec{r}') \cdot d\vec{r}' \quad (12.36)$$

Observem que ψ' només satisfà la mateixa equació pels valors propis quan $\vec{A} \rightarrow 0$:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}' - \vec{R}) \right] \psi'_n = E_n \psi'_n \quad (12.37)$$

notant que ψ_n és una funció que depèn únicament de la diferència $\vec{r}' - \vec{R}$, no d'aquestes distàncies per separat.

Si ara situem la caixa al voltant del solenoide, per determinar la fase de Berry, hem d'avaluar primer el solapament $\langle \psi_n | \nabla_R \psi_n \rangle$. Per fer-ho, hem de tenir en compte que:

$$\nabla_R \psi_n = \nabla_R \left[e^{ig} \psi'_n(\vec{r}' - \vec{R}) \right] = -i \frac{q}{\hbar} \vec{A}(\vec{R}) e^{ig} \psi'_n(\vec{r}' - \vec{R}) + e^{ig} \nabla_R \psi'_n(\vec{r}' - \vec{R})$$

Aleshores, obtindrem:

$$\begin{aligned} \langle \psi_n | \nabla_R \psi_n \rangle &= \\ \int e^{-ig} \left[\psi'_n(\vec{r}' - \vec{R}) \right]^* e^{ig} \left[-i \frac{q}{\hbar} \vec{A}(\vec{R}) e^{ig} \psi'_n(\vec{r}' - \vec{R}) + e^{ig} \nabla_R \psi'_n(\vec{r}' - \vec{R}) \right] d^3r &= \\ \langle \psi_n | \nabla_R \psi_n \rangle &= -i \frac{q}{\hbar} \vec{A}(\vec{R}) - \int \left[\psi'_n(\vec{r}' - \vec{R}) \right]^* \nabla \psi'_n(\vec{r}' - \vec{R}) d^3r \end{aligned} \quad (12.38)$$

La darrera integral¹⁰ la sabem resoldre per capítols anteriors, tal que ens dona $\frac{i}{\hbar}$ vegades el valor esperat del moment, que en l'estat propi del hamiltonià que avaluem és zero. Aleshores:

$$\langle \psi_n | \nabla_R \psi_n \rangle = -i \frac{q}{\hbar} \vec{A}(\vec{R}) \quad (12.39)$$

Si introduïm aquest resultat a la fórmula de Berry (12.16), obtindrem:

$$\gamma_n(T) = \frac{q}{\hbar} \oint \vec{A}(\vec{R}) \cdot d\vec{R} = \frac{q}{\hbar} \int (\vec{\nabla} \times \vec{A}) \cdot dS = \frac{q\Phi}{\hbar} \quad (12.40)$$

¹⁰Hem utilitzat que $\nabla_R = -\nabla$, quan actua sobre funcions de $(\vec{r}' - \vec{R})$

de manera que aquest resultat ens confirma el resultat de Aharonov-Bohm (12.) essent aquest efecte un cas particular de la fase geomètrica.

Aquest efecte doncs, ens afirma un error de la teoria clàssica, doncs poden haver-hi efectes electromagnètics en regions on els camps són zero.

Capítol 13

Aproximació WKB

El mètode WKB (Wentzel, Kramers, Brillouin) és una tècnica per obtenir solucions aproximades de l'equació de Schrödinger unidimensional independent del temps. Aquest mètode, particularment, és útil per avaluar i calcular els estats lligats de les energies i l'abast de l'efecte túnel a través de barreres de potencial.

L'estratègia a seguir per utilitzar aquest mètode és imaginar una partícula d'energia E que es mou a través d'una regió amb un potencial $V(x)$ constant. En el cas de que $E > V(x)$, les funcions d'ona seran de l'estil:

$$\psi(x) = Ae^{\pm ikx}$$

amb k , tal i com l'havíem definit en la part de Mecànica Ondulatòria,

$$k \equiv \sqrt{\frac{2m(E - V)}{\hbar^2}}$$

Si ara suposem que el potencial no és constant, però que varia suaument en comparació amb la longitud d'ona λ , podrem considerar els potencials que contenen les funcions d'ona, pràcticament constants. Aleshores, en aquesta situació, les funcions d'ona seran pràcticament sinusoidals, exceptuant els punts on la longitud d'ona i l'amplitud varien suaument amb la x . Per tant, identificarem dos nivells de dependència amb la x : les oscil·lacions ràpides i les modulades.

Per altra banda, si $E < V(x)$, la funció d'ona serà de l'estil:

$$\psi(x) = Ae^{\pm \kappa x} \tag{13.1}$$

essent $\kappa \equiv \sqrt{\frac{2m(V-E)}{\hbar^2}}$.

Si ara el potencial no és constant, però varia suficientment suau en comparació amb $\frac{1}{\kappa}$, la solució romandrà exponencial exceptuant els punts on A i κ variïn suaument amb la x .

El punt complicat, és quan l'energia i el potencial són similars, doncs ens sorgeixen punts d'inflexió clàssics i, en aquests, és quan es dificulta l'aproximació WKB, tot i que al final els resultats són simples d'assenyalar i d'implementar.

13.1 Regió clàssica

L'equació de Schrödinger es pot escriure de la següent manera:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{p^2}{\hbar^2}\psi \quad (13.2)$$

on

$$p(x) \equiv \sqrt{2m(E - V(x))} \quad (13.3)$$

corresponent a la fórmula clàssica del moment d'una partícula d'energia E amb una energia potencial $V(x)$. Si de moment assumim que $E > V(x)$, $p(x)$ és real, i anomenarem a aquesta zona com la *regió clàssica*, de manera que podem expressar la funció d'ona -que serà complexa- com

$$\psi(x) = A(x)e^{i\phi(x)} \quad (13.4)$$

on l'amplitud $A(x)$ i la fase $\phi(x)$ són *reals*.

Si derivem (13.3) respecte la posició:

$$\frac{d\psi}{dx} = \left(\frac{dA}{dx} + iA \frac{d\phi}{dx} \right) e^{i\phi}$$

i la segona derivada:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{d^2A}{dx^2} + 2i \frac{dA}{dx} \frac{d\phi}{dx} + iA \frac{d^2\phi}{dx^2} - A \left(\frac{d\phi}{dx} \right)^2$$

Si introduïm aquesta expressió a (13.1), es segueix:

$$\frac{d^2A}{dx^2} + 2i \frac{dA}{dx} \frac{d\phi}{dx} + iA \frac{d^2\phi}{dx^2} - A \left(\frac{d\phi}{dx} \right)^2 = -\frac{p^2}{\hbar^2}A \quad (13.5)$$

Aleshores, aquesta expressió és equivalent a dos equacions *reals*, una per la part real i l'altra per la imaginària:

$$\frac{d^2 A}{dx^2} - A \left(\frac{d\phi}{dx} \right)^2 = -\frac{p^2}{\hbar^2} A \Leftrightarrow \frac{d^2 A}{dx^2} = A \left[\left(\frac{d\phi}{dx} \right)^2 - \frac{p^2}{\hbar^2} \right] \quad (13.6)$$

i

$$2 \frac{dA}{dx} \frac{d\phi}{dx} + A \frac{d^2 \phi}{dx^2} = 0 \Leftrightarrow \frac{d}{dx} \left(A^2 \frac{d\phi}{dx} \right) = 0 \quad (13.7)$$

Ambdues equacions són equivalents a l'equació de Schrödinger original. L'expressió (13.7) és fàcil de resoldre, obtenint:

$$A = \frac{C}{\sqrt{\frac{d\phi}{dx}}} \quad (13.8)$$

on C és una constant real.

Per altra banda, l'equació (13.6) en general no es pot resoldre, i s'ha d'avaluar a partir d'aproximacions. Si assumim que l'amplitud varia lentament, doncs els termes de segon ordre són negligibles, l'equació (13.6) resultarà:

$$\frac{d\phi}{dx} = \pm \frac{p}{\hbar}$$

és a dir:

$$\phi(x) = \pm \frac{1}{\hbar} \int p(x) dx \quad (13.9)$$

de manera que la nostra funció d'ona ens vindrà descrita per:

$$\psi(x) \cong \frac{C}{\sqrt{p(x)}} e^{\pm \frac{i}{\hbar} \int p(x) dx} \quad (13.10)$$

13.2 Efecte túnel

En la secció anterior, hem treballat amb la regió clàssica; però podem escriure fàcilment el resultat de la nostra funció d'ona en la *regió no clàssica* ($E < V(x)$):

$$\psi(x) \cong \frac{C}{\sqrt{|p(x)|}} e^{\pm \frac{1}{\hbar} \int |p(x)| dx} \quad (13.11)$$

Com ja hem vist al capítol 4, el coeficient de transmissió en una barrera de potencial rectangular (Vegeu Figura 13.1a), ens ve descrit per

$$T = \frac{|F|^2}{|A|^2}$$

en la zona en la que es pot produir l'efecte túnel ($0 \leq x \leq a$), l'aproximació WKB ens determina una funció d'ona:

$$\psi(x) \cong \frac{C}{\sqrt{|p(x)|}} e^{+\frac{1}{\hbar} \int_0^x |p(x')| dx'} + \frac{D}{\sqrt{|p(x)|}} e^{-\frac{1}{\hbar} \int_0^x |p(x')| dx'} \quad (13.12)$$

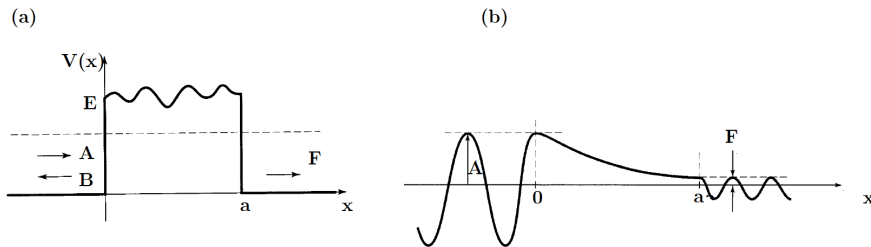


Figura 13.1: (a) Dispersió de la funció d'ona per una barrera de potencial rectangular, amb una superfície d'aquesta accidentada. (b) Estructura qualitativa de la funció d'ona, que es dispersa (scattering) des d'una barrera ampla i alta. Adaptada de © Griffiths Fig. 8.3 & 8.4.

Si la barrera és molt alta o molt ampla, la probabilitat d'efecte túnel és molt petita i, aleshores, el coeficient de l'exponencial (C), tendeix a ser petit i la funció d'ona presenta una funció com la que es pot observar a la Figura 13.1b. Observant la Figura, observem que el coeficient de transmissió ens vindrà descrit per:

$$T \cong e^{-2\gamma} \quad (13.13)$$

on

$$\gamma \equiv \frac{1}{\hbar} \int_0^a |p(x)| dx$$

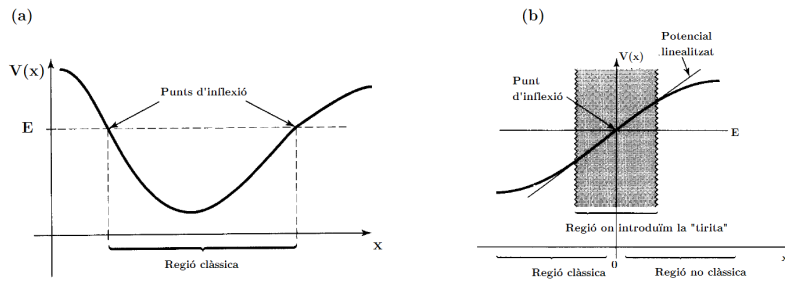


Figura 13.2: (a) Representació de la zona on clàssicament es troba confinada la partícula. (b) Representació esquemàtica del canvi de coordenades i de la zona on introduïm la tirità i la representació lineal del potencial. Adaptada de © Griffiths Fig. 8.1. & 8.7.

13.3 Fórmules de connexió

En les discussions anteriors, hem suposat en tot moment que les parets del pou de potencial són verticals i que l'energia era més gran o més petita que el potencial. En el cas que avaluarem a continuació, estudiarem què passa quan ens trobem a la vora dels punts on $E = V(x)$, on correspondrà als punts on la regió clàssica passarà a ser no clàssica i l'aproximació WKB no funcionarà.

Per a realitzar l'estudi, el simplifiquem movent els eixos (Vegeu Figura 13.2a) de manera que el punt d'inflexió de la dreta es produeixi a $x = 0$ (Figura 13.2b). D'aquesta manera, l'aproximació WKB ens proporcionarà una funció d'ona:

$$\psi(x) \cong \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{p(x)}} \left[B e^{+\frac{i}{\hbar} \int_x^0 p(x') dx'} + C e^{-\frac{i}{\hbar} \int_x^0 p(x') dx'} \right] & , \text{ si } x < 0 \\ \frac{1}{\sqrt{|p(x)|}} \left[D e^{-\frac{1}{\hbar} \int_0^x |p(x')| dx'} \right] & , \text{ si } x > 0 \end{cases} \quad (13.14)$$

Aleshores, ara hem de determinar les dues solucions en el límit de les dues funcions. El problema que tenim és que en els punts d'inflexió, com hem comentat, segons l'aproximació WKB la funció d'ona tendeix a infinit, tot i que en realitat la nostra funció d'ona no té aquest comportament tan sobtat. Per tant, haurérem de ser precisos amb les condicions de contorn per determinar les energies permeses en els punts d'inflexió.

Aleshores, el que realitzarem serà unir les dues solucions, introduïnt una funció d'ona (ψ_p) en la ferida del punt d'inflexió que actuarà com una tirità. Així doncs, en les proximitats de l'origen, podem aproximar el potencial com una

Representació integral	Forma assimptòtica
$Ai(z) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \cos\left(\frac{s^3}{3} + sz\right) ds$	$\begin{cases} Ai(z) \sim \frac{1}{2\sqrt{\pi}z^{1/4}} e^{-\frac{2}{3}z^{3/2}} \\ Bi(z) \sim \frac{1}{\sqrt{\pi}z^{1/4}} e^{\frac{2}{3}z^{3/2}} \end{cases}$ si $z \gg 0$
$Bi(z) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \left(e^{-\frac{s^3}{3} + sz} + \sin\left(\frac{s^3}{3} + sz\right) \right) ds$	$\begin{cases} Ai(z) \sim \frac{1}{\sqrt{\pi}(-z)^{1/4}} \sin\left[\frac{2}{3}(-z)^{3/2} + \frac{\pi}{4}\right] \\ Bi(z) \sim \frac{1}{\sqrt{\pi}(-z)^{1/4}} \cos\left[\frac{2}{3}(-z)^{3/2} + \frac{\pi}{4}\right] \end{cases}$ si $z \ll 0$

Taula 13.1: Representació integral i forma assimptòtica de les funcions d’Airy.

recta de la manera següent:

$$V(x) \cong E + V'(0)x \tag{13.15}$$

i solucionar l’equació de Schrödinger:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_p}{dx^2} + (E + V'(0)x) \psi_p = E\psi_p$$

o, si definim

$$\alpha \equiv \left[\frac{2m}{\hbar^2} V'(0) \right]^{1/3}$$

podem reescriure l’equació de Schrödinger com:

$$\frac{d^2\psi_p}{dx^2} = \alpha^3 x \psi_p \tag{13.16}$$

que, per altra banda, si $z \equiv \alpha x$, obtindrem:

$$\frac{d^2\psi_p}{dz^2} = z \psi_p \tag{13.17}$$

la qual correspon a l’equació diferencial de segon ordre anomenada **equació d’Airy**, on les solucions són les **funcions d’Airy**. Aleshores, aquestes solucions seran combinacions lineals de les funcions d’Airy $Ai(z)$ i $Bi(z)$, les quals les definim a la Taula 13.1 i estan relacionades amb les funcions de Bessel d’ordre $1/3$ ¹.

D’aquesta manera, la funció d’ona ψ_p ens vindrà definida per:

$$\psi_p(x) = aAi(\alpha x) + bBi(\alpha x) \tag{13.18}$$

amb a i b com a constants apropiades del sistema.

Ara doncs, aquesta funció d’ona és una aproximació de la funció d’ona que

¹A més a més, a les notes d’Òptica també les presentem en detall.

tenim a l'origen. Per tant, hem de determinar les solucions en l'aproximació WKB en les regions superposades a banda i banda del potencial. Aquestes regions superposades, són molt properes al punt d'inflexió, tenint que la linealització del potencial és raonablement bona, tenint que la funció d'ona ψ_p és una bona aproximació de la funció d'ona real.

Aleshores, el moment en les regions superposades, ens vindrà determinat per:

$$p(x) \cong \sqrt{2m(E - E - V'(0)x)} = \hbar\alpha^{3/2}\sqrt{-x} \quad (13.19)$$

i, en particular, a la zona de la dreta:

$$\int_0^x |p(x')| dx' \cong \hbar\alpha^{3/2} \int_0^x \sqrt{x'} dx' = \frac{2}{3}\hbar(\alpha x)^{3/2}$$

i, per tant, la funció d'ona (13.14) es podrà escriure com:

$$\psi(x) \cong \frac{D}{\sqrt{\hbar\alpha^{3/4}x^{1/4}}} e^{-\frac{2}{3}(\alpha x)^{3/2}} \quad (13.20)$$

Tal que si comparem (13.20) amb (13.18), introduïnt en aquesta darrera les funcions d'Airy en la seva forma assimptòtica per $z \gg 0$, s'observa que

$$b = 0; \quad a = \sqrt{\frac{4\pi}{\alpha\hbar}} D$$

Observem ara la regió superposada de l'esquerra ($x < 0$):

$$\int_x^0 p(x') dx' \cong \frac{2}{3}\hbar(-\alpha x)^{3/2}$$

per tant, la funció d'ona (13.14) es podrà escriure com:

$$\psi(x) \cong \frac{1}{\sqrt{\hbar\alpha^{3/4}(-x)^{1/4}}} \left[B e^{i\frac{2}{3}\hbar(-\alpha x)^{3/2}} + C e^{-i\frac{2}{3}\hbar(-\alpha x)^{3/2}} \right] \quad (13.21)$$

Tal que si introduïm a (13.18) les funcions d'Airy en la seva forma assimptòtica per $z \ll 0$, s'observa que (ja sabem que $b = 0$):

$$\psi_p(x) \cong \frac{a}{\sqrt{\pi}(-\alpha x)^{1/4}} \sin \left[\frac{2}{3}(-\alpha x)^{3/2} + \frac{\pi}{4} \right] =$$

$$= \frac{a}{\sqrt{\pi}(-\alpha x)^{1/4}} \frac{1}{2i} \left[e^{i\frac{\pi}{4}} e^{i\frac{2}{3}(-\alpha x)^{3/2}} - e^{-i\frac{\pi}{4}} e^{-i\frac{2}{3}(-\alpha x)^{3/2}} \right] \quad (13.22)$$

i comparant (13.22) amb (13.21):

$$\frac{a}{2i\sqrt{\pi}} e^{i\frac{\pi}{4}} = \frac{B}{\sqrt{\hbar\alpha}}; \quad \frac{-a}{2i\sqrt{\pi}} e^{-i\frac{\pi}{4}} = \frac{C}{\sqrt{\hbar\alpha}}$$

que introduïnt en les altres relacions aquesta a , obtindrem:

$$\boxed{B = -ie^{i\frac{\pi}{4}} D; \quad C = ie^{-i\frac{\pi}{4}} D} \quad (13.23)$$

que són les anomenades **fórmules de connexió**.

Si ho expressem tot en termes d'una sola constant de normalització D , i canviem el punt d'inflexió de l'origen a un punt arbitrari x_2 , la funció d'ona WKB (13.14) finalment ens resultarà:

$$\psi(x) \cong \begin{cases} \frac{2D}{\sqrt{p(x)}} \sin \left[\frac{1}{\hbar} \int_x^{x_2} p(x') dx' + \frac{\pi}{4} \right] & , \text{ si } x < x_2 \\ \frac{D}{\sqrt{|p(x)|}} e^{-\frac{1}{\hbar} \int_{x_2}^x |p(x')| dx'} & , \text{ si } x > x_2 \end{cases} \quad (13.24)$$

Bibliografía

- [1] David. J. Griffiths. *Introduction to Quantum Mechanics*. Ed. Prentice Hall (1995).
- [2] Eisberg, Resnick. *Física Cuántica. Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos y Partículas*. 2002.
- [3] F. Mandl. *Quantum Mechanics*. John Wiley 1992.
- [4] L. Ballentine. *Quantum Mechanics: A Modern Development*. Ed. World Scientific Publishing Company, 1998.
- [5] J.J. Sakurai. *Modern Quantum Mechanics*. Ed. Addison-Wesley 1994.
- [6] G. Velarde. *Mecánica Cuántica*. Ed. McGraw-Hill 2002.
- [7] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloe. *Quantum Mechanics vol. 1-2*. Ed. Wiley-Interscience, 2006.
- [8] W. Greiner. *Quantum Mechanics: An Introduction*. Ed. Springer.
- [9] W. Greiner, B. Müller. *Quantum Mechanics. Symmetries*. Ed. Springer.
- [10] R. Shankar. *Principles of Quantum Mechanics*. Ed. Plenum Press.
- [11] L. I. Schiff. *Quantum Mechanics*. Ed. McGraw-Hill.
- [12] D. Jou. *Introducción al mundo cuántico. De la danza de las partículas a las semillas de las galaxias*.
- [13] Y. Peleg, R. Pnini, E. Zaarur. *Theory and Problems of Quantum Mechanics (Shaum's series)*. Ed. McGraw-Hill, 1998.
- [14] P. Tipler, G. Mosca. *Física para la ciencia y la tecnología. Volumen 2c*. Ed. Reverté, 2005.
- [15] J. S. Bell. *On the Einstein Podolsky Rosen paradox*. Physics Vol. 1, No. 3, pp. 195-290, 1964.
- [16] S. Blundell, K. Blundell. *Concepts in Thermal Physics*. Oxford, 2006.