

Apunts de mecànica quàntica

Carles Batlle

Universitat Politècnica de Catalunya —BARCELONATECH

Copyright 2022-2024 Carles Batlle (carles.batlle@upc.edu)
Departament de Matemàtiques i Institut d'Organització i Control de Sis-
temes Industrials
EPSEVG, Av. V. Balaguer 1, 08800 Vilanova i la Geltrú
This work is licensed under a Creative Commons Attribution-Share
Alike 3.0 License. A copy of the license can be found at
<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>

A la memòria de Miguel Carlos Muñoz Lecanda, mestre i amic

Índex

1	Introducció històrica i conceptual	1
1.1	Breu viatge per la física teòrica	1
1.2	Els fonaments experimentals de la física quàntica	3
1.2.1	La radiació de cos negre	3
1.2.2	L'efecte fotoelèctric	4
1.2.3	L'efecte Compton i la dualitat ona-partícula	5
1.2.4	L'espectre atòmic i les regles de Bohr-Sommerfeld	6
1.2.5	El naixement de la mecànica quàntica	8
2	Mecànica quàntica I: la funció d'ona	10
2.1	Regles de la mecànica quàntica en una dimensió d'espai	10
2.2	L'equació de Schrödinger independent del temps	17
2.3	Principi d'incertesa de Heisenberg	21
2.4	Experiment de Stern-Gerlach. Espín	22
2.5	L'oscil·lador harmònic	24
3	Mecànica quàntica II: postulats formals	32
3.1	Notació de Dirac. Relació de completesa	32
3.2	Estats purs	37
3.3	Observables	42
3.4	Resultats de mesures	47
3.5	Reducció de l'estat	49
3.6	Evolució temporal. Transformacions unitàries	50
4	Estats barreja: matriu de densitat	58
5	Quatre algorismes quàntics	63
5.1	L'algorisme de Deutsch	63
5.2	L'algorisme de codificació super-densa	66
5.3	L'algorisme de teleportació	68
5.4	El detector de bombes d'Elitzur-Vaidman	70
A	Alguns noms de la mecànica quàntica	75

Presentació

Aquestes notes recullen el material sobre mecànica quàntica per a l'assignatura *Models Matemàtics de la Física* del Grau en Matemàtiques de la Facultat de Matemàtiques i Estadística de la UPC. S'inclou també la col·lecció de problemes de cada tema.

Bona part del material que exposarem es pot trobar de forma més detallada en els dos primers capítols de [4] i en el primer de [5]. Les obres de referència per a computació quàntica, com ara [7] i [1], contenen també exposicions introductòries que poden ser molt útils pel que fa als aspectes conceptuals. Podeu consultar també la col·lecció de problemes de computació quàntica de [6]. Per al curs 2023 hem incorporat una secció dedicada als estats barreja, i per al 2024 una discussió de l'experiment de Elitzur-Vaidman.

Versió de 19 de gener de 2024.

Referències

- [1] Scott Aaronson. *Quantum Computing since Democritus*. Cambridge University Press, 2013.
- [2] Rafael de la Madrid. The role of the rigged Hilbert space in quantum mechanics. *European Journal of Physics*, 26(2):287–312, feb 2005, <https://arxiv.org/quant-ph/0502053>.
- [3] Avshalom C. Elitzur and Lev Vaidman. Quantum mechanical interaction-free measurements. *Foundations of Physics*, 23(7):987–997, July 1993, <https://arxiv.org/abs/hep-th/9305002v2>.
- [4] Alberto Galindo and Pedro Pascual. *Quantum Mechanics I*. Springer, Berlin, Heidelberg, 1990.
- [5] Lluís Garrido and Josep M. Pons. *Mecànica Quàntica (ebook)*. Edicions de la Universitat de Barcelona, Barcelona, 2006, <http://www.edicions.ub.edu/ficha.aspx?cod=06656>.
- [6] S.T. Gil, B. Escuer, and P.A. Massignan. *Quantum Computing: Problems and Exercises*. UPCGrau: Enginyeries de la telecomunicació. Iniciativa Digital Politècnica, Oficina de Publicacions Acadèmiques Digitals de la UPC, 2020.
- [7] Michael A. Nielsen and Isaac L. Chuang. *Quantum Computation and Quantum Information (10th Anniversary edition)*. Cambridge University Press, 2016.

Algunes constants i factors de conversió

Per fer els problemes podeu utilitzar aquests valors, encara que es coneixen amb molta més precisió ¹

$$h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J s.}$$

$$\hbar = 1.0546 \times 10^{-34} \text{ J s.}$$

$$c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}.$$

$$k_B = 1.3806 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}.$$

$$\text{Càrrega de l'electró: } e = 1.6022 \times 10^{-19} \text{ C.}$$

$$\text{Constant dielèctrica del buit: } \epsilon_0 = 8.8542 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}.$$

$$\text{Massa de l'electró: } m_e = 9.1094 \times 10^{-31} \text{ kg} = 0.5110 \text{ MeV}/c^2.$$

$$1 \text{ eV} = 1.6022 \times 10^{-19} \text{ J.}$$

Integrals Gaussianes

Si $a, b \in \mathbb{C}$ i $\text{Re}(a) > 0$,

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{x^2}{a} + ibx} dx &= \sqrt{\pi a} e^{-a \frac{b^2}{4}}, \\ \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{x^2}{a}} x^2 dx &= \frac{a}{2} \sqrt{\pi a}. \end{aligned}$$

¹De fet, c , k_B , h , e i el nombre d'Avogadro estan ara definits com a valors exactes, dels quals s'en deriven les definicions de les unitats de mesura; consulteu <https://publicacions.iec.cat/repository/pdf/00000317/00000100.pdf>

1 Introducció històrica i conceptual

1.1 Breu viatge per la física teòrica

La història de la física és un seguit de síntesis. Repassarem breument la part que afecta a la descripció fonamental de la natura, és a dir, els seus constituents i interaccions, i veurem que la mecànica quàntica hi juga el paper central.

En acabar el segle XIX, la física havia experimentat tres grans processos de síntesi, que havien donat lloc a

- La mecànica clàssica (MC) (finals segle XVII): partint del treball i observacions de Galileu i Copèrnic, Newton va formular i unificar en un únic formalisme les lleis del moviment dels cossos terrestres i celestes, i va donar la descripció de la interacció gravitatòria. La mecànica clàssica va ser reformulada i estesa al llarg dels segles XVIII i XIX per Laplace, Lagrange, Euler i Hamilton, entre molts altres.
- L'electromagnetisme (EM) (finals del segle XIX): recollint el treball experimental i teòric previ, Maxwell va formular les seves equacions, que descrivien de manera unificada l'electricitat i el magnetisme, i predeien l'existència d'ones electromagnètiques, el que va permetre unificar també l'òptica en aquesta formulació. A més, les equacions de Maxwell contenien implícitament la relativitat especial.
- La termodinàmica (segles XVIII i XIX): partint d'un marc molt diferent als dos anteriors, l'estudi del calor i el treball que es podia generar a partir d'ell va portar a la formulació del primer principi, la conservació de l'energia, i després, gràcies principalment a Clausius i Kelvin, a la del segon principi, amb la introducció de l'entropia. Aquests resultats, que fan referència a variables macroscòpiques, van rebre, a finals del segle XIX, una formulació microscòpica gràcies a Boltzmann i la seva mecànica estadística. Ja en el segle XX, la termodinàmica es va estendre a fenòmens fora de l'equilibri i a fenòmens de transport.

Encara que aquests tres camps no eren tota la física en aquell moment (per exemple, la mecànica de fluids utilitza conceptes de mecànica clàssica i de termodinàmica), sí que eren els eixos conceptuals sobre els que reposava tota la resta.

A començaments del segle XX la física va patir dues sacsejades:

- D'una banda, Einstein (1905), a partir de treballs de Voigt, Lorentz, Poincaré i altres, va formular la relativitat especial (RE), que suposava una revolució en els conceptes de l'espai i el temps. La RE canviava les transformacions de Galileu de la mecànica clàssica per proposar les transformacions de Lorentz, compatibles amb l'EM. Uns anys després (1916), el mateix Einstein va fer compatible la RE amb la gravetat, formulant la relativitat general (RG).
- Planck (1900) va introduir una nova constant de la natura, la constant de Planck h , per explicar la radiació de cos negre. Al llarg dels següents 30 anys això va donar lloc

a la mecànica quàntica (MQ), fonamentalment de la mà de Heisenberg, Born, Dirac, Schrödinger i altres, que va suposar un canvi radical en la descripció de l'univers que donaven la mecànica clàssica i l'electromagnetisme a finals del segle XIX.

El canvi conceptual que suposa la mecànica quàntica és molt més accentuat que el corresponent a qualsevol teoria o formulació anterior de la física, incloent-hi la RE o la RG. Per exemple, les partícules deixen de tenir trajectòries a l'espai-temps i passen a tenir estats que, en general, no corresponen a posicions o velocitats concretes. El concepte de mesura de l'estat d'un sistema també canvia i, vist des del punt de vista de la mecànica clàssica, dona lloc a tota una sèrie de situacions que no es poden entendre amb el vell paradigma clàssic. El món de la MC es pot entendre com un límit de la MQ, la teoria exacta, quan $\hbar \rightarrow 0$ o, alternativament, quan considerem transicions que tenen una acció (en el sentit de la MC) molt més gran que $\hbar$.

A partir dels anys 30 del segle XX la mecànica quàntica va anar penetrant tota la física de partícules:

- l'estudi de la interacció entre la radiació electromagnètica i la matèria va portar a la quantització del camp electromagnètic, que va culminar a finals de la dècada dels 40 amb la formulació de l'electrodinàmica quàntica (QED), amb el treball de Feynman, Schwinger i Tomonaga.
- l'extensió del marc de la MQ a la mecànica estadística va portar a la classificació de les partícules elementals en bosons i fermions, amb el treball de Bose, Fermi i Pauli, i dels mateixos Einstein i Dirac.
- l'estudi de les interaccions nuclears, a més de revelar l'existència de nombroses partícules elementals, va portar a descobrir les interaccions febles i les interaccions fortes, partint de les formulacions inicials de Yukawa i Fermi i acabant amb l'establiment del **model estàndard de la física** que, a més d'aquestes, incorpora també la QED, gràcies als treballs de Weinberg, Gell-Mann i molts altres. L'objecte central del model estàndard són les teories quàntiques de camps, que permeten, per exemple, descriure la creació de partícules a partir d'altres via la interacció entre elles. Així, per exemple, la QED és capaç d'explicar com un electró i un positró poden anihilar-se mútuament per donar lloc a un fotó, i de descriure de manera precisa com és la distribució dels fotons que resulten d'aquests processos.

El model estàndard inclou les interaccions electromagnètica, nuclear feble i nuclear forta, però no la gravetat, que té problemes per ser tractada com una teoria quàntica de camps. Des dels anys 80 s'han intentat diverses vies per quantitzar la gravetat, sent la teoria de cordes (*string theory*) la que ha tingut més resultats, ja que, a més, tracta les quatre interaccions en el mateix formalisme.

A més de constituir el marc per a la descripció fonamental de la natura, la mecànica quàntica és també el fonament d'altres àrees més aplicades, com ara la física nuclear, la química molecular, la teoria de metalls i semiconductors o la nanotecnologia. En les darreres dècades, amb el descobriment d'algorismes quàntics, promet també revolucionar certes àrees de la computació.

1.2 Els fonaments experimentals de la física quàntica

Descriurem aquí alguns dels fets experimentals descoberts en el període 1900-1923 que van portar finalment a la formulació de la mecànica quàntica en els anys 1925-1930.

1.2.1 La radiació de cos negre

Un cos negre és un objecte ideal definit com aquell que absorbeix tota la radiació electromagnètica que incideix sobre ell. El cos negre també emet radiació electromagnètica, anomenada radiació de cos negre (un cos negre no té res a veure amb un forat negre, que és un objecte gravitatori).

Hi ha molts objectes que són aproximadament cossos negres, i alguns materials recents basats en tecnologia de nanotubs de carbó ho són en molt bona aproximació, però a finals del segle XIX la millor realització que s'en tenia era mitjançant cavitats aïllades amb un forat de petites dimensions comparades amb la cavitat. Qualsevol ona electromagnètica que hi entri es reflectirà múltiples vegades en les parets interiors fins assolir l'equilibri termodinàmic amb la cavitat. La radiació electromagnètica que surt pel forat té una distribució en freqüència que sols depèn de la temperatura absoluta de la cavitat.

Wien (1886) va deduir, emprant raonaments termodinàmics i estadístics majoritàriament incorrectes, que la densitat d'energia per unitat de volum i de freqüència era

$$u_W(\nu, T) = \alpha \nu^3 e^{-\beta \nu / T},$$

amb α , β determinades experimentalment. Aquesta relació estava d'acord amb els resultats experimentals per a freqüències prou altes, però no és gaire bona a freqüències baixes.

Rayleigh (1900) i Jeans (1905) emprant raonaments electromagnètics i estadístics clàssicament correctes, van deduir que

$$u_{RJ}(\nu, T) = \frac{8\pi \nu^2 k_B T}{c^3},$$

amb c la velocitat de la llum i k_B la constant de Boltzmann. Això explica molt acuradament els resultats experimentals a baixes freqüències, però a freqüències altes no tant sols es separa radicalment dels experiments, sinó que, a més, prediu una densitat total d'energia per unitat de volum

$$u_T = \int_0^\infty \nu_{RJ}(\nu, T) d\nu = \infty$$

que no té cap sentit i es coneix com a *catàstrofe ultraviolada* (per la fallida en la part de l'espectre d'alta freqüència).

A finals de 1900, Planck, emprant arguments termodinàmics i hipòtesis afegides sense cap justificació clàssica, va arribar a

$$u_P(\nu, T) = \frac{8\pi \nu^2}{c^3} k_B T \frac{h\nu / (k_B T)}{e^{h\nu / (k_B T)} - 1} = \frac{8\pi h}{c^3} \nu^3 \frac{1}{e^{h\nu / (k_B T)} - 1},$$

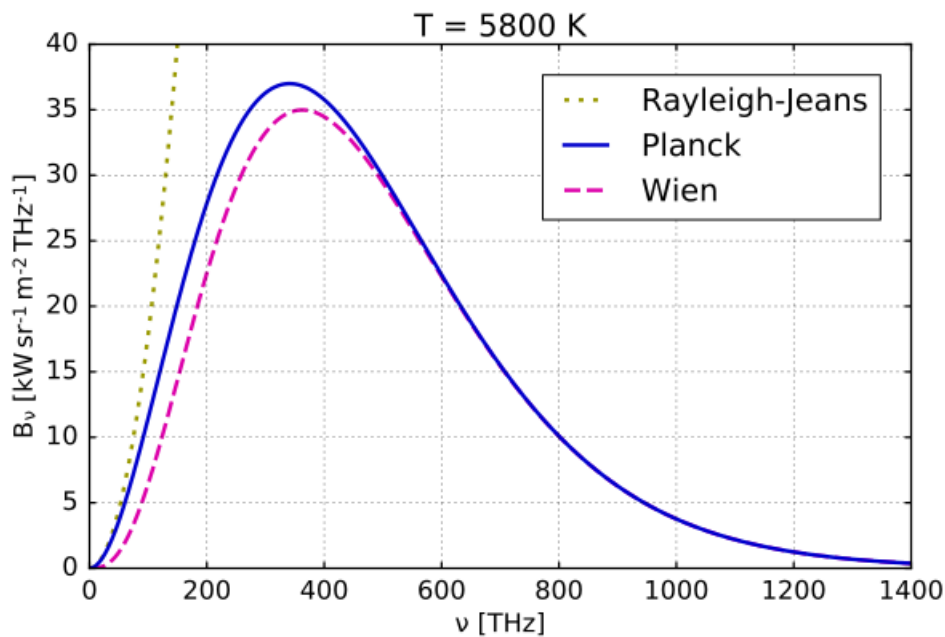


Figura 1: Les tres expressions de la densitat d'energia.

Font: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Mplwp_blackbody_nu_planck-wien-rj_5800K.svg

on h és la constant de Planck. Aquesta expressió coincideix amb els resultats experimentals a totes les freqüències, i té com a límits a altes i baixes freqüències els resultats de Wien i Rayleigh-Jeans (Figura 1).

La hipòtesi fonamental de Planck va ser que el cos negre bescanviava energia amb la radiació electromagnètica en paquets discrets de valor

$$E = nh\nu, \quad n \in \mathbb{N}.$$

Aquesta suposició no es pot obtenir de la teoria clàssica de l'electromagnetisme, ja que una ona electromagnètica té densitat d'energia proporcional als quadrats de l'amplitud del camp electromagnètic ($\sim |\vec{E}|^2 + |\vec{B}|^2$).

1.2.2 L'efecte fotoelèctric

Hertz (1887) i altres van comprovar experimentalment l'efecte fotoelèctric: quan s'il·lumina una placa metàl·lica amb radiació electromagnètica el metall emet electrons. A més,

- el nombre d'electrons emesos és proporcional a la intensitat de la radiació incident.
- per a cada metall existeix una freqüència llimar ν_0 tal que si la radiació és de freqüència inferior no es produeix l'efecte.

- l'energia cinètica màxima dels electrons emesos és proporcional a $\nu - \nu_0$, amb ν la freqüència de la radiació incident.
- no hi ha retard mesurable entre la incidència i l'emissió.

El segon i tercer punts són incompatibles amb els models clàssics de la radiació electromagnètica, ja que clàssicament és l'amplitud de les ones electromagnètiques, i no la seva freqüència, el que determina la seva energia.

Einstein (1905) va proposar una explicació que anava més enllà de la hipòtesi de Planck: mentre que aquest havia suposat que el bescanvi d'energia entre el camp electromagnètic i el cos negre es produïa en forma de paquets discrets, Einstein va proposar que el propi camp electromagnètic estava format per partícules d'energia $h\nu$. L'efecte fotoelèctric es produeix llavors quan una partícula del camp electromagnètic té prou energia com per fer saltar els electrons que estan menys lligats al metall. Si aquests electrons necessiten energia W_0 (anomenada funció de treball del metall), llavors no hi ha efecte fotoelèctric si $h\nu < W_0$, i l'energia cinètica màxima dels electrons emesos és $h\nu - W_0$. Aquesta era una idea revolucionària, ja que el model de la llum com a ona havia estat reafirmat experimentalment al llarg dels segles XVIII i XIX, i havia rebut una sòlida base teòrica amb les equacions de Maxwell. La idea de Einstein va ser majoritàriament ignorada durant més d'una dècada, fins que nous resultats experimentals la van recuperar.

1.2.3 L'efecte Compton i la dualitat ona-partícula

Compton (1923) va portar a terme experiments molt precisos de la interacció entre ones electromagnètiques de freqüència molt alta (rajos gamma o X) i electrons lliures. Els resultats d'aquests experiments sols van poder ser explicats suposant que realment les ones electromagnètiques es comportaven com a partícules d'energia $E = h\nu$, tal com havia suposat Einstein, i a més quantitat de moviment

$$p = \frac{h\nu}{c} \stackrel{\lambda=c/\nu}{=} \frac{h}{\lambda},$$

i aplicant llavors les regles clàssiques de col·lisió entre partícules.

De les relacions anteriors es dedueix que $E = pc$, i tenint en compte la relació relativista $E = \sqrt{p^2c^2 + m_0^2c^4}$ es veu llavors que les partícules del camp electromagnètic, que després serien anomenades fotons, havien de tenir massa en repòs nul·la.

El 1924 de Broglie va anar més enllà i, invertint la relació $p = \frac{h}{\lambda}$, va proposar que qualsevol partícula tenia associada una longitud d'ona

$$\lambda = \frac{h}{p}.$$

Això va ser l'origen de les idees sobre la funció d'ona que van portar finalment a l'equació de Schrödinger.

Tres anys més tard, el 1927, la idea de que tota partícula podia pensar-se com una ona de longitud d'ona donada per la fórmula de de Broglie va ser confirmada experimentalment mitjançant experiments de difracció d'electrons que mostraven que aquests tenien un comportament com a ones. Això, juntament amb la formulació corpuscular de la llum, va donar lloc al que es coneix com a dualitat ona-partícula: tant el camp electromagnètic com les partícules elementals es comporten com a ones o com a partícules, depenent del tipus d'experiment. Val a dir, però, que aquest plantejament va ser superat per la formulació moderna de la mecànica quàntica a partir de 1925.

1.2.4 L'espectre atòmic i les regles de Bohr-Sommerfeld

El 1911 Rutherford va proposar un model atòmic que proporcionava una imatge *planetària* de l'àtom, amb la força electromagnètica jugant el paper de la gravitatòria. Segons la mecànica clàssica i l'electromagnetisme, però, un electró donant voltes amb període al voltant del nucli hauria d'emetre ones electromagnètiques, perdent energia i caient al nucli en temps de l'ordre de 1×10^{-10} s.

Experimentalment, però, s'observa que els electrons no cauen al nucli i que la radiació electromagnètica emesa pels àtoms té freqüències discretes ben definides (espectre atòmic). Per a l'hidrogen, aquestes venen donades per

$$\nu_{m,n} = \frac{c}{\lambda_{m,n}}, \quad \frac{1}{\lambda_{m,n}} = \frac{R}{n^2} - \frac{R}{m^2}, \quad m > n = 1, 2, 3, \dots, \quad (1)$$

on $R = 1.0968 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ és la constant de Rydberg.

El 1913 Bohr va donar un model per explicar això:

- un àtom té un conjunt discret d'estats estacionaris, amb energies $E_1, E_2, \dots$
- l'emissió i absorció d'energia electromagnètica per part d'un àtom no té lloc de manera contínua, tal com demana l'electromagnetisme clàssic, sinó sols quan l'àtom passa d'un estat a un altre.
- al passar d'un estat i estacionari a un altre j , l'àtom emet o absorbeix energia en forma de radiació electromagnètica de freqüència ν_{ij} tal que

$$h\nu_{ij} = |E_i - E_j|.$$

- un electró en un estat estacionari descriu una òrbita circular segons la mecànica clàssica, però aquesta no es pot utilitzar per explicar les transicions.
- les òrbites estacionàries venen determinades per la condició que el moment angular sigui un múltiple de $\hbar = h/(2\pi)$.

El model de Bohr, en l'esperit de Planck, diu de quina manera la matèria, en aquest cas l'àtom, bescanvia energia amb el camp electromagnètic, però no diu res sobre el propi camp electromagnètic, pel qual manté una descripció contínua.

Hom pot demostrar que, en el marc de la mecànica clàssica, l'energia total E del sistema electró-protó està relacionada amb el seu moment angular L mitjançant

$$E = -\frac{1}{2} \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \mu \frac{e^4}{L^2}$$

on e és la càrrega de l'electró-protó, μ és la massa reduïda del sistema, $\mu = m_e m_p / (m_e + m_p)$ i ϵ_0 és la constant dielèctrica del buit. Imposant ara la condició de quantització del moment angular,

$$L = n\hbar, \quad n = 1, 2, \dots \quad (2)$$

s'obtenen les energies dels estats estacionaris

$$E_n = -\frac{1}{2} \mu \alpha^2 c^2 \frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, \dots, \quad (3)$$

on

$$\alpha = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\hbar c}$$

és la constant d'estructura fina, que és una quantitat sense dimensions que val aproximadament $1/137$. Emprant la resta de suposicions del model de Bohr és llavors possible expressar la constant de Rydberg en termes de constants fonamentals de la natura.

Sommerfeld, Wilson i Ishiwara (SWI, 1915-1916) van estendre les regles de Bohr a sistemes clàssics més complicats però completament integrables. A partir de les coordenades canòniques q_i, p_i d'aquests sistemes es poden definir unes variables d'acció

$$J_i = \oint p_i dq_i \quad (\text{sense suma sobre } i)$$

on l'integral és sobre una trajectòria periòdica. Les regles de quantització SWI estableixen llavors que J_i ha d'estar quantitzat en la forma

$$J_i = n_i \hbar,$$

amb n_i un enter. Per exemple, per a una òrbita circular la coordenada generalitzada és l'angle θ , i el moment corresponent és el moment angular L . que si la velocitat angular és constant és també ell constant. tenim llavors

$$\int_0^{2\pi} L d\theta = L \int_0^{2\pi} d\theta = 2\pi L,$$

i, igualant això a $n\hbar$ s'obté la regla de quantització de Bohr per al moment angular d'una òrbita circular de l'electró.

Aquestes regles, juntament amb la introducció del *spin*, va permetre explicar els resultats experimentals de una bona quantitat de sistemes atòmics i moleculars durant els primers anys de la dècada de 1920, però les esquerdes de l'edifici de la mecànica clàssica eren evidents per a tothom.

1.2.5 El naixement de la mecànica quàntica

Els experiments del primer quart del segle XX que hem comentat van portar a la necessitat de refer l'edifici de la física basat en la mecànica clàssica (amb la relativitat inclosa). Els primers intents, formulats en el període 1910-1923, basats en regles de quantització de l'energia o del moment angular superposades a conceptes clàssics com ara les trajectòries, havien portat a un edifici conceptual insatisfactori i sense coherència interna.

Entre 1925 i 1927 Heisenberg, juntament amb Born i Jordan, van proposar una teoria, que es va anomenar mecànica de matrius, que deixava de banda la segona llei de Newton i reformulava el propi concepte d'estat i de mesura d'un sistema físic. De forma independent, Schrödinger, partint de les idees de de Broglie sobre les ones de matèria, va proposar el que es coneix com equació de Schrödinger, i va demostrar que la seva formulació era equivalent a la mecànica de matrius. La nova teoria es va aplicar a l'àtom d'hidrogen i a altres àtoms i molècules, i va donar resultats que coincidien amb els experimentals i que no es podien explicar amb les regles de quantització de Bohr i Sommerfeld.

Poc després Dirac va començar a proposar versions relativistes de la mecànica quàntica, i això va portar, en un interval de 40 anys, a les teories quàntiques de camps que formen el nucli de la nostra descripció de la natura.

Les implicacions conceptuais de la mecànica quàntica van ser desenvolupades durant els anys següents principalment per Heisenberg, Born i Jordan (*interpretació de Copenhague*), amb Einstein jugant un paper en contra d'algunes d'aquestes idees. A principis de la dècada de 1930 von Neumann va completar i formular rigorosament alguns aspectes matemàtics i va deixar els fonaments de la mecànica quàntica essencialment com els coneixem ara, amb algunes aportacions posteriors de Gelfand i altres.

Problemes

1. Calculeu el màxim de la densitat d'energia d'un cos negre respecte de la freqüència, per a T fixada.
2. Calculeu la funció que dona la densitat d'energia d'un cos negre en termes de la longitud d'ona, i determineu el seu màxim per a T donada. Calculeu la longitud d'ona corresponent al màxim per a un cos negre a $T = 5800$ K.
3. Calculeu l'energia més probable d'un fotó provinent de la superfície solar ($T = 5800$ K).
4. Calculeu la densitat total d'energia d'un cos negre a temperatura T . Podeu utilitzar que

$$\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^4}{15}.$$

5. Calculeu les aproximacions de la llei de Planck per a

$$\frac{\nu}{T} \ll \frac{h}{k_B} \quad (\text{Rayleigh-Jeans}), \quad \frac{\nu}{T} \gg \frac{h}{k_B} \quad (\text{Wien}).$$

6. La funció de treball de l'efecte fotoelèctric per al niobi (Nb) és $W_0 = 4.3 \text{ eV}$.
- (a) Calculeu la màxima energia cinètica dels electrons emesos quan el niobi és il·luminat amb fotons de longitud d'ona $\lambda = 200 \text{ nm}$.
 - (b) Quina és la freqüència llindar del niobi?
 - (c) Què passa quan llum blava ($\lambda \sim 480 \text{ nm}$) incideix sobre niobi?
7. Calculeu la longitud d'ona associada a una pilota de futbol ($m = 0.4 \text{ kg}$, $v = 80 \text{ km h}^{-1}$).
8. Demostreu, emprant arguments de mecànica clàssica, que l'energia total E d'un electró girant al voltant d'un protó sota l'efecte del camp elèctric d'aquest està relacionada amb el moment angular L de l'electró mitjançant

$$E = -\frac{1}{2} \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} m_e \frac{e^4}{L^2},$$

on m_e és la massa de l'electró i $\mp e$ és la càrrega de l'electró i del protó, respectivament, suposant que el protó està quiet. En realitat, el protó no està quiet i en aquesta expressió s'ha d'utilitzar la massa reduïda μ del sistema de dos cossos, donada en termes de les dues masses per

$$\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \approx m_e$$

ja que $m_p \approx 2000 m_e$.

9. Demostreu que la constant d'estructura fina és una magnitud sense dimensions.
10. Expresseu la constant de Rydberg en termes de constants fonamentals.

2 Mecànica quàntica I: la funció d'ona

Veurem primer una versió simplificada de la mecànica quàntica, i en el tema següent presentarem un desenvolupament més complet.

2.1 Regles de la mecànica quàntica en una dimensió d'espai

Considerarem operadors diferencials $\hat{A}$ i valors i vectors propis a i $u_a(x)$

$$\hat{A}u_a(x) = au_a(x). \quad (4)$$

Encara que $x \in \mathbb{R}$, tots els objectes seran, en general, complexos. Si $\Omega \subset \mathbb{R}$, el producte escalar de dues funcions de $L_2(\Omega, \mathbb{C})$ és

$$\langle \psi, \phi \rangle = \int_{\Omega} \psi^*(x) \phi(x) \, dx. \quad (5)$$

Aquest producte escalar satisfà

$$\langle \psi, \phi \rangle = \langle \phi, \psi \rangle^*, \quad \langle \psi, \psi \rangle \geq 0, \quad (6)$$

i, en particular,

$$\langle \lambda \psi, \phi \rangle = \lambda^* \langle \psi, \phi \rangle, \quad \lambda \in \mathbb{C}.$$

L'adjunt $\hat{A}^\dagger$ de l'operador $\hat{A}$ és tal que

$$\langle \psi, \hat{A}\phi \rangle = \langle \hat{A}^\dagger \psi, \phi \rangle \quad (7)$$

per a tot $\phi \in \text{Dom}(\hat{A})$, $\psi \in \text{Dom}(\hat{A}^\dagger)$, que poden ser dominis diferents. Un operador $\hat{A}$ és autoadjunt si

$$\langle \hat{A}\psi, \phi \rangle = \langle \psi, \hat{A}\phi \rangle \quad (8)$$

per a tot $\psi, \phi \in \text{Dom}(\hat{A}) \subset L_2(\Omega, \mathbb{C})$.

Per exemple, si $\Omega = [0, L]$, $L > 0$ i l'operador és ($\hbar$ és la constant de Planck reduïda, $\hbar = h/(2\pi)$)

$$\hat{P} = -i\hbar \partial_x,$$

amb domini

$$\text{Dom}(\hat{P}) = \{\phi \in L_2(\Omega, \mathbb{C}) \mid \hat{P}\phi \in L_2(\Omega, \mathbb{C}), \phi(L) = -\phi(0)\},$$

llavors

$$\begin{aligned} \langle \psi, \hat{P}\phi \rangle &= \int_0^L \psi^*(-i\hbar \phi') \, dx = -i\hbar \psi^* \phi \Big|_0^L + i\hbar \int_0^L (\psi^*)' \phi \, dx \\ &= -i\hbar (\psi^*(L)\phi(L) - \psi^*(0)\phi(0)) + \int_0^L (-i\hbar \psi')^* \phi \, dx \\ &= -i\hbar ((-\psi^*(0))(-\phi(0)) - \psi^*(0)\phi(0)) + \int_0^L (\hat{P}\psi)^* \phi \, dx \\ &= \langle \hat{P}\psi, \phi \rangle, \end{aligned}$$

i per tant $\hat{P}$ és autoadjunt. Les condicions de frontera són fonamentals per fer desaparèixer els termes que venen de la integració per parts i obtenir el resultat desitjat.

En aquest formalisme, les regles per descriure la mecànica quàntica d'una partícula puntual i sense graus de llibertat extra són les següents.

Regla 1 - Funció d'ona. L'estat d'una partícula puntual en un instant de temps fixat ve donat per una funció complexa de variable real, la **funció d'ona** $\Psi \in L_2(\mathbb{R}, \mathbb{C})$, normalitzada

$$||\Psi||^2 = \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x)|^2 dx = 1.$$

La interpretació de la funció d'ona és probabilística: la probabilitat de trobar la partícula en una regió de l'espai ve donada per la funció de densitat

$$f_X(x) = |\Psi(x)|^2.$$

Regla 2 - Superposició. Dos estats donats per Ψ_1 i Ψ_2 es poden superposar per donar un altre estat,

$$\Psi = \alpha\Psi_1 + \beta\Psi_2,$$

amb $\alpha, \beta \in \mathbb{C}$ i tals que $||\Psi|| = 1$.

Regla 3 - Observables. Qualsevol quantitat física que es vulgui mesurar, que anomenarem **observable**, es representa mitjançant un operador diferencial lineal autoadjunt que actua sobre les funcions d'ona.

Regla 4 - Mesures. L'únic possible resultat de mesurar un observable A és un dels valors propis del corresponent operador $\hat{A}$. El resultat de la mesura és aleatori i la probabilitat de que s'obtingui el valor propi a_n corresponent al vector propi u_n quan es mesura A en l'estat Ψ és

$$P(A = a_n; \Psi) = |\psi_n|^2$$

on ψ_n és el coeficient de l'expansió de Fourier de la funció d'ona Ψ en la base ortonormal u_n ,

$$\Psi(x) = \sum_{n \in I} \psi_n u_n(x),$$

on I descriu el conjunt de valors propis d' $\hat{A}$, l'espectre d' $\hat{A}$,

$$\sigma(\hat{A}) = \{a_n\}_{n \in I},$$

i els coeficients ψ_n són

$$\psi_n = \langle u_n, \Psi \rangle.$$

Si al mesurar A s'obté el valor propi a_n , l'estat del sistema passa a estar descrit per la funció d'ona u_n corresponent al valor propi a_n . Això s'anomena *collapse de la funció d'ona*.

Regla 5 - Equació de Schrödinger. La funció d'ona evoluciona en el temps i escriurem, de fet, $\Psi(t, x)$ on, per a cada t , tenim una funció d'ona normalitzada. El canvi de la funció d'ona en el temps ve donat per l'**equació de Schrödinger**,

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(t, x)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(t, x), \quad \hbar = \frac{h}{2\pi},$$

on $\hat{H}$ és l'operador autoadjunt associat a l'observable energia, anomenat operador Hamiltonià. Per a una partícula de massa m en un potencial $V(x)$ hom té

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2m} + V(\hat{X}),$$

on $\hat{X}$ i $\hat{P}$ són els operadors associats als observables posició i quantitat de moviment.

Comentaris sobre les regles

Les regles que hem exposat requereixen alguns comentaris i aclariments.

1. Històricament, la primera interpretació de la funció d'ona va ser que descrivia la partícula com un ens distribuït en l'espai. La interpretació correcta és deguda a Born, juntament amb Heisenberg i Jordan, en diversos articles publicats durant la segona meitat de la dècada de 1920 que van establir les bases de la mecànica quàntica.
2. Si tenim dues funcions d'ona $\Psi^{(1)}(x)$ i $\Psi^{(2)}(x)$ tals que

$$\Psi^{(1)}(x) = e^{i\alpha} \Psi^{(2)}(x), \quad \alpha \in \mathbb{R},$$

tindrem que $||\Psi^{(1)}||^2 = ||\Psi^{(2)}||^2$ i, a més, els coeficients de la seva expansió en termes de funcions pròpies de qualsevol operador també satisfaran

$$\psi_n^{(1)} = e^{i\alpha} \psi_n^{(2)} \quad \forall n \in I,$$

i per tant

$$|\psi_n^{(1)}|^2 = |\psi_n^{(2)}|^2 \quad \forall n \in I.$$

Com que tot el coneixement de l'estat està contingut en aquests valors, considerarem que dues funcions d'ona relacionades per un nombre complex de mòdul 1, també anomenats fases, corresponen al mateix estat. Per tant els estats són, de fet, classes d'equivalència segons aquesta relació.

3. Els valors propis a_n i vectors propis u_n , $n \in I$, d'un operador autoadjunt $\hat{A}$ tenen les propietats següents:
 - (a) Els valors propis són reals. Donat que els resultats de les mesures són aquests valors propis, això és essencial.

- (b) Vectors propis corresponents a valors propis diferents són ortogonals. Si u_m i u_n són vectors propis amb valors propis $a_m \neq a_n$ llavors

$$\langle u_m, u_n \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} u_m^*(x) u_n(x) dx = \delta_{mn},$$

on hem suposat a més que els vectors propis estan normalitzats. A més, si no diem el contrari, suposem que l'espectre és tal que es pot indexar amb $I \subset \mathbb{N}$.

- (c) Els vectors propis formen un conjunt complet. Qualsevol funció del domini de l'operador es pot posar en sèrie de Fourier dels vectors propis:

$$\Psi(x) = \sum_{n \in I} \psi_n u_n(x),$$

per a tota $\psi \in \text{Dom}(\hat{L})$, amb

$$\psi_n = \langle u_n, \psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} u_n^*(x) \Psi(x) dx.$$

- (d) Hom té que

$$\langle \Psi, \Phi \rangle = \sum_{n \in I} \psi_n^* \phi_n,$$

i, en particular, la identitat de Parseval

$$\|\Psi\|^2 = \sum_{n \in I} |\psi_n|^2.$$

Això fa que la interpretació probabilística de la Regla 4 sigui consistent:

$$\sum_{n \in I} P(A = a_n; \Psi) = 1.$$

4. Segons la interpretació probabilística de la regla 4, els valors d'un observable A corresponents a una funció d'ona Ψ estan distribuïts segons una variable aleatòria amb una funció de densitat que pren valors $P(A = a_n; \Psi) = |\psi_n|^2$. El valor esperat d' A en l'estat donat per Ψ serà per tant

$$\begin{aligned} \langle A \rangle_\Psi &= \sum_{n \in I} a_n |\psi_n|^2 = \sum_{n \in I} a_n \psi_n^* \psi_n = \sum_{n \in I} a_n \langle u_n, \Psi \rangle^* \psi_n \\ &= \sum_{n \in I} a_n \langle \Psi, u_n \rangle \psi_n = \sum_{n \in I} \langle \Psi, a_n u_n \rangle \psi_n = \sum_{n \in I} \langle \Psi, \hat{A} u_n \rangle \psi_n \\ &= \langle \Psi, \sum_{n \in I} \hat{A} u_n \psi_n \rangle = \langle \Psi, \hat{A} \sum_{n \in I} u_n \psi_n \rangle \\ &= \langle \Psi, \hat{A} \Psi \rangle. \end{aligned} \tag{9}$$

El valor esperat és manifestament real per construcció, i la forma final també ho és degut a que $\hat{A}$ és autoadjunt.

5. L'evolució de la funció d'ona per l'equació de Schrödinger en manté la normalització (vegeu el problema 13).
6. Les regles donades són incompletes degut a que no diuen com construir els operadors autoadjunts corresponents als observables. En el context simplificat que estem presentant, els observables essencials són la posició X i la quantitat de moviment P , amb operadors associats $\hat{X}$ i $\hat{P}$ que actuen sobre les funcions d'ona segons

$$\hat{X}\Psi(x) = x\Psi(x), \quad (10)$$

$$\hat{P}\Psi(x) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \Psi(x). \quad (11)$$

Aquests operadors no commuten,

$$\begin{aligned} [\hat{X}, \hat{P}]\Psi(x) &= (\hat{X}\hat{P} - \hat{P}\hat{X})\Psi(x) = \hat{X}(-i\hbar\Psi'(x)) - (-i\hbar\partial_x(x\Psi(x))) \\ &= -i\hbar x\Psi'(x) + i\hbar(\Psi(x) + x\Psi'(x)) = i\hbar\Psi(x), \end{aligned}$$

és a dir,

$$[\hat{X}, \hat{P}] = i\hbar. \quad (12)$$

El commutador dels operadors quàntics es pot obtenir a partir del parèntesi de Poisson dels corresponents observables clàssics, $\{X, P\} = 1$, amb la substitució

$$\{X, P\} \mapsto \frac{1}{i\hbar}[\hat{X}, \hat{P}].$$

Cal tenir en compte, però, que si tenim productes d'observables en general no tenim un operador quàntic associat ben definit, degut precisament a la no commutació. Per exemple, clàssicament X^2P és el mateix, per exemple, que XPX , però en canvi els operadors $\hat{X}^2\hat{P}$ i $\hat{X}\hat{P}\hat{X}$ són diferents:

$$\hat{X}^2\hat{P} = \hat{X}\hat{X}\hat{P} = \hat{X}(\hat{P}\hat{X} + [\hat{X}, \hat{P}]) = \hat{X}\hat{P}\hat{X} + i\hbar\hat{X}. \quad (13)$$

Això no és cap problema per a l'observable Hamiltonià $H = P^2/(2m) + V(X)$ donat que no hi ha, en aquest cas, productes d'observables X i P .

Si als operadors $\hat{X}$, $\hat{P}$ hi afegim l'operador $\hat{I} = i\hbar$, definit per

$$\hat{I}\Psi(x) = i\hbar\Psi(x),$$

i considerem com a producte d'operadors el seu commutador, obtenim una àlgebra sobre els reals, anomenada àlgebra de Heisenberg.

7. Hom pot estendre aquestes consideracions al cas de més dimensions d'espai. Per exemple, en $d = 3$ hom té 3 observables de posició i de moment, X_i , P_i , $i = 1, 2, 3$. Donat que

els parèntesis de Poisson són $\{X_i, P_j\} = \delta_{ij}$, tindrem que els corresponents operadors satisfan

$$[\hat{X}_i, \hat{P}_j] = i\hbar\delta_{ij}. \quad (14)$$

En particular, posicions i quantitats de moviment corresponents a coordenades diferents commuten. A més, també tindrem

$$[\hat{X}_i, \hat{X}_j] = [\hat{P}_i, \hat{P}_j] = 0. \quad (15)$$

En 3 dimensions hom pot, a més d'aquests observables, considerar les components del moment angular $L_X = YP_Z - ZP_Y$, $L_Y = ZP_X - XP_Z$, $L_Z = XP_Y - YP_X$ o, en forma compacta,

$$L_i = \epsilon_{ijk} X_j P_k.$$

Com que els productes que apareixen corresponen a posicions i quantitats de moviment en direccions diferents, i per tant els corresponents operadors commuten, els operadors associats a les components del moment angular estan ben definits i podem escriure

$$\hat{L}_i = \epsilon_{ijk} \hat{X}_j \hat{P}_k = -i\hbar\epsilon_{ijk} x_j \partial_k. \quad (16)$$

És immediat veure que

$$[\hat{L}_i, \hat{L}_j] = i\hbar\epsilon_{ijk} \hat{L}_k. \quad (17)$$

8. Les funcions pròpies dels operadors de posició i quantitat de moviment

$$\hat{X}\Psi_X(x; x_0) = x_0\Psi_X(x; x_0), \quad (18)$$

$$\hat{P}\Psi_P(x; p_0) = p_0\Psi_P(x; p_0), \quad (19)$$

no són elements de $L_2(\mathbb{R}, \mathbb{C})$. De (18) tenim que $x\Psi_X(x; x_0) = x_0\Psi_X(x; x_0)$ i per tant que $(x - x_0)\Psi_X(x; x_0) = 0$. Això implica que $\Psi_X(x; x_0)$ ha de ser zero arreu llevat de en $x = x_0$, fet que s'entén molt fàcilment des del punt de vista físic però que no defineix una funció normalitzada. El resultat és una distribució donada per la delta de Dirac

$$\Psi_X(x; x_0) = \delta(x - x_0). \quad (20)$$

La delta de Dirac δ_a és un funcional lineal que actua sobre funcions segons

$$\delta_a[f] = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x)\delta(x - a) dx = f(a). \quad (21)$$

En particular, actuant sobre la funció constant igual a 1,

$$\delta_a[1] = \int_{-\infty}^{+\infty} 1 \cdot \delta(x - a) dx = 1, \quad (22)$$

i hom té, a més, que, en el sentit de distribucions,

$$f(x)\delta(x-a) = f(a)\delta(x-a), \quad (23)$$

que en particular dóna el resultat $x\delta(x-x_0) = x_0\delta(x-x_0)$ que volem.

D'altra banda, de (19) tenim

$$-i\hbar \frac{d}{dx} \Psi_P(x; p_0) = p_0 \Psi_P(x; p_0),$$

amb solució, escollint la constant d'integració convenientment,

$$\Psi_P(x; p_0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \exp\left(i \frac{p_0 x}{\hbar}\right), \quad (24)$$

que no té norma $L_2(\mathbb{R}, \mathbb{C})$ finita (sí que té norma finita a $L_2(\Omega, \mathbb{C})$ si Ω té mesura finita).

La conclusió, per tant, és que, per un motiu o altre, aquests operadors no tenen funcions pròpies a l'espai $L_2(\mathbb{R}, \mathbb{C})$ que hem definit d'entrada. El marc adient per tractar aquesta situació de manera rigorosa és el dels espais de Hilbert equipats (*rigged Hilbert spaces*). Podeu trobar-ne una exposició didàctica a [2], però nosaltres utilitzarem, quan calgui, les regles informals per treballar amb distribucions i en particular per a la delta de Dirac, que podeu trobar, per exemple, en la secció 1.4.6 de [5].

Tenint en compte això, hom pot representar una funció d'ona emprant aquestes funcions pròpies. El canvi fonamental és que, com que els valors propis formen un continu, en lloc de sumar sobre els valors propis hem d'integrar i hom obté

$$\Psi(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(y) \delta(y-x) dy, \quad (25)$$

$$\Psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{\Psi}(p) e^{i \frac{px}{\hbar}} dp. \quad (26)$$

La relació (25) és una trivialitat en el marc de les distribucions (això és degut a que estem considerant funcions d'ona que depenen de la posició), mentre que (26) no és més que la transformada de Fourier inversa (en les variables adjunts), i per tant implica que hom també tingui

$$\hat{\Psi}(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(x) e^{-i \frac{px}{\hbar}} dx. \quad (27)$$

Els factors $1/\sqrt{2\pi\hbar}$ fan que la norma L_2 de les dues funcions sigui la mateixa,

$$\|\Psi\|^2 = \|\hat{\Psi}\|^2, \quad (28)$$

que es pot demostrar emprant la forma estàndard de la identitat de Plancherel-Parseval i fent el canvi de variable pertinent.

9. L'estat d'un sistema quàntic pateix dos tipus d'evolució: una de determinista i contínua en el temps donada per l'equació de Schrödinger, i una segona d'aleatòria i instantània que es produeix quan es mesura un observable. La relació entre ambdues ha donat lloc a nombroses discussions conceptuals, que no comentarem.

2.2 L'equació de Schrödinger independent del temps

Tenint en compte la forma dels operadors $\hat{P}$ i $\hat{X}$, l'equació de Schrödinger per a una partícula en una dimensió sota un potencial $V(x)$ esdevé

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(t, x)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(t, x)}{\partial x^2} + V(x)\Psi(t, x). \quad (29)$$

El fet que V no depengui de t permet buscar una solució mitjançant separació de variables,

$$\Psi(t, x) = a(t)\Psi(x),$$

que porta a

$$i\hbar a'(t)/a(t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Psi''(x)/\Psi(x) + V(x) = E,$$

on E és la constant de separació. La solució de la part temporal és

$$a(t) = e^{-i\frac{E}{\hbar}t}$$

i per tant

$$\Psi(t, x) = e^{-i\frac{E}{\hbar}t}\Psi(x), \quad (30)$$

i $\Psi(x)$ satisfà l'equació de Schrödinger independent del temps

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Psi''(x) + V(x)\Psi(x) = E\Psi(x), \quad (31)$$

o, equivalentment,

$$\hat{H}\Psi(x) = E\Psi(x). \quad (32)$$

La solució d'aquest problema de valors propis donarà unes funcions $\Psi_n(x)$, amb valors propis corresponents E_n , amb $n \in I$. Les funcions

$$\Psi_n(t, x) = e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}\Psi_n(x)$$

també satisfan, degut a que $\hat{H}$ no conté derivades respecte al temps,

$$\hat{H}\Psi_n(t, x) = E_n\Psi_n(t, x), \quad (33)$$

i són per tant també funcions pròpies de $\hat{H}$ per a tot t . Aquests estats s'anomenen **estats estacionaris**.

Comentaris sobre l'equació de Schrödinger independent del temps

- L'equació (31) va ser la proposada inicialment per Schrödinger, a partir de raonaments relacionats amb la mecànica clàssica i de les idees sobre la funció d'ona de de Broglie, i va ser posteriorment quan la va generalitzar a l'equació dependent del temps.
- El mètode de separació de variables es pot aplicar sempre que l'operador Hamiltonià $\hat{H}$ no tingui dependència explícita en el temps, que en el cas que estem considerant vol dir que el potencial V sigui independent del temps. Aquest no és el cas, per exemple, quan es manipula un sistema quàntic per intentar que canviï d'estat.
- Com que les E són els valors propis de l'observable energia, són les energies que es poden obtenir al mesurar l'energia del sistema.
- Com que $\hat{H}$ és autoadjunt, ha de ser $E \in \mathbb{R}$ i llavors, de (30) es veu que $|\Psi(t, x)|^2 = |\Psi(x)|^2$. Tenim així que, per a estats estacionaris, no tant sols es manté la normalització de la funció d'ona quan evoluciona segons l'equació de Schrödinger, sinó que, a més, la densitat de probabilitat també és constant en el temps i per tant la probabilitat de trobar la partícula en una regió donada no varia.
- Un estat qualsevol, donat per una $\Psi(t, x)$, es podrà posar en termes dels estats propis $\Psi_n(t, x)$,

$$\Psi(t, x) = \sum_{n \in I} \psi_n e^{-i \frac{E_n}{\hbar} t} \Psi_n(x). \quad (34)$$

Com tots els estats, (34) té una evolució que obeeix l'equació de Schrödinger, però no és un estat propi de $\hat{H}$ i per tant no és estacionari.

Els coeficients ψ_n es poden calcular si coneixem la funció d'ona en un temps t_0 qualsevol, $\Psi_{t_0}(x) = \Psi(t_0, x)$. Hom té llavors

$$\Psi_{t_0}(x) = \sum_{n \in I} \psi_n e^{-i \frac{E_n}{\hbar} t_0} \Psi_n(x)$$

i per tant, emprant que les $\Psi_n(x)$ formen un conjunt complet,

$$\psi_n e^{-i \frac{E_n}{\hbar} t_0} = \langle \Psi_n, \Psi_{t_0} \rangle,$$

d'on

$$\psi_n = e^{i \frac{E_n}{\hbar} t_0} \langle \Psi_n, \Psi_{t_0} \rangle = \langle \Psi_n, e^{i \frac{E_n}{\hbar} t_0} \Psi_{t_0} \rangle = \langle \Psi_n, \Psi_{t=0} \rangle,$$

que demostra que el resultat és independent del valor de t_0 escollit.

- L'equació (31) és una equació diferencial de segon ordre. Si volem que sigui satisfeta en tots els punts caldrà que tant $\Psi(x)$ com $\Psi'(x)$ siguin contínues arreu.
- L'equació de Schrödinger independent del temps no conté la unitat imaginària i per tant les seves solucions es poden escollir reals.

Partícula confinada

Com a exemple, anem a resoldre l'equació de Schrödinger per a una partícula confinada en un interval $[-L/2, L/2]$, $L > 0$. Això es pot pensar en termes d'un potencial

$$V(x) = \begin{cases} 0, & x \in [-L/2, L/2], \\ \infty, & |x| > L/2. \end{cases}$$

Físicament, estem demanant que la partícula no pugui ser trobada fora del pou, i per tant que $\Psi(t, x) = 0$ si $|x| > L/2$. Com hem dit, en general cal demanar que tant Ψ com Ψ' siguin funcions contínues. En el cas que estem considerant, on tenim un potencial que passa de zero a infinit en un parell de punts, es pot veure que la derivada no serà contínua en aquests punts, però sí que ho serà la pròpia funció. Cal, per tant, demanar que

$$\Psi(\pm L/2) = 0.$$

En realitat, el problema que estem discutint no correspon a una situació física, on sempre tindrem un pou d'alçada finita, però n'és una bona aproximació si el pou és prou profund.

Com que $V(x) = 0$ a la regió d'interès, l'equació independent del temps és

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Psi''(x) = E\Psi(x).$$

Des del punt de vista matemàtic, aquestes condicions de frontera fan, a més, que l'operador $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\partial_x^2$ sigui autoadjunt, tal com ha de ser. No són les úniques que ho fan, però les altres no tenen sentit des del punt de vista físic.

Anem a discutir el signe de E .

- Si $E = 0$ queda $\Psi'' = 0$, amb solució general $\Psi(x) = C_1x + C_2$. Demanant que $\Psi(L/2) = \Psi(-L/2) = 0$ obtenim que $C_1 = C_2 = 0$ i per tant que $\Psi(x) = 0$, que no es pot normalitzar a 1 i per tant no és una funció d'ona acceptable.
- Si $E < 0$, posant $\beta^2 = -\frac{2mE}{\hbar^2}$ queda

$$\Psi'' = \beta^2\Psi,$$

amb solució general

$$\Psi(x) = C_1e^{\beta x} + C_2e^{-\beta x}.$$

Imposant l'anul·lació en $\pm L/2$ s'obté

$$C_1e^{\beta L/2} + C_2e^{-\beta L/2} = 0,$$

$$C_1e^{-\beta L/2} + C_2e^{\beta L/2} = 0,$$

que és un sistema homogeni en C_1, C_2 amb determinant $e^{\beta L} - e^{-\beta L}$. La seva anul·lació implica que $\sinh \beta L = 0$, i per tant que $\beta = 0$, cosa que és impossible donat que estem suposant $E < 0$. Per tant el determinant no pot ser zero i l'única solució és de nou $C_1 = C_2 = 0$, que no dóna una funció d'ona admissible.

- Si $E > 0$ definim $\alpha^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$ i obtenim

$$\Psi'' = -\alpha^2 \Psi,$$

amb solució general

$$\Psi(x) = C_1 \cos \alpha x + C_2 \sin \alpha x,$$

que porta a

$$C_1 \cos(\alpha L/2) + C_2 \sin(\alpha L/2) = 0,$$

$$C_1 \cos(\alpha L/2) - C_2 \sin(\alpha L/2) = 0,$$

amb determinant igual a $-\sin \alpha L$. Per tenir solucions que no siguin $\Psi(x) = 0$ ha de ser $\alpha L = n\pi, n \in \mathbb{Z}$, però el valor $n = 0$ no és possible degut a que estem considerant $E > 0$. Posant $\alpha L = n\pi$ a les equacions anteriors fa que sols una d'elles sigui independent; escollint per exemple la primera s'obté

$$C_1 \cos \frac{n\pi}{2} + C_2 \sin \frac{n\pi}{2} = 0.$$

Per a n parell, $n = 2m$, això implica $C_1 = 0$ i obtenim les funcions d'ona

$$\Psi_{2m}(x) = C_{2m} \sin \frac{2m\pi}{L} x, \quad m \in \mathbb{Z}, m \neq 0, \quad (35)$$

mentre que per a n senar, $n = 2m + 1$, surt $C_2 = 0$ i

$$\Psi_{2m+1}(x) = C_{2m+1} \cos \frac{(2m+1)\pi}{L} x, \quad m \in \mathbb{Z}, \quad (36)$$

on en cada cas em posat una constant arbitrària que pot dependre de l'índex de la funció. Els dos conjunts de funcions es poden escriure de manera unificada en la forma (redefinint les constants si cal)

$$\Psi_n(x) = C_n \sin \frac{n\pi}{L} \left(x + \frac{L}{2}\right), \quad n \in \mathbb{Z}, n \neq 0.$$

Les funcions amb $n < 0$ són les mateixes que les corresponents amb $n > 0$ llevat d'un signe i per tant no les hem de considerar ja que representen el mateix estat. Tenim per tant que, finalment, els estats del nostre problema venen descrits per les funcions d'ona

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi}{L} \left(x + \frac{L}{2}\right), \quad n = 1, 2, 3, \dots, \quad (37)$$

on ja hem fixat la constant de manera que $||\Psi_n|| = 1$. Aquests estats tenen energies, obtingudes a partir de $\alpha^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}, \alpha = n\pi/L$,

$$E_n = \frac{1}{2m} \left(\frac{n\pi\hbar}{L} \right)^2, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (38)$$

L'estat d'energia més baixa,

$$\Psi_1(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{\pi}{L} \left(x + \frac{L}{2}\right) = \sqrt{\frac{2}{L}} \cos \frac{\pi}{L} x,$$

amb energia $E_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}$, s'anomena l'**estat fonamental** del sistema, i té simetria parella. El següent estat té funció d'ona (canviem un signe respecte a (37))

$$\Psi_2(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{2\pi}{L} x,$$

i energia $E_2 = \frac{4\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}$, i té simetria senar. Aquesta situació, alternant funcions parelles i senars, es repeteix pels estats d'energia superior. Els estats diferents de l'estat fonamental s'anomenen **estats excitats**.

2.3 Principi d'incertesa de Heisenberg

Hem vist que els operadors de posició i quantitat de moviment satisfan

$$[\hat{X}, \hat{P}] = i\hbar.$$

El fet que el commutador de dos operadors no sigui zero implica que no hi pugui haver cap estat que sigui alhora vector propi dels dos operadors. En efecte, si aquest estat existís i tingués funció d'ona associada Ψ llavors, anomenant x_0 i p_0 els valors propis corresponents,

$$[\hat{X}, \hat{P}]\Psi = (\hat{X}\hat{P} - \hat{P}\hat{X})\Psi = \hat{X}(p_0\Psi) - \hat{P}(x_0\Psi) = p_0x_0\Psi - x_0p_0\Psi = 0,$$

en contradicció amb $[\hat{X}, \hat{P}]\Psi = i\hbar\Psi$.

Anem a veure que aquest fet té, a més, conseqüències sobre la incertesa en les mesures dels observables de posició i quantitat de moviment.

Donat un estat amb funció d'ona Ψ , definim els operadors

$$\hat{X}_\Psi = \hat{X} - \langle \Psi, \hat{X}\Psi \rangle, \quad \hat{P}_\Psi = \hat{P} - \langle \Psi, \hat{P}\Psi \rangle. \quad (39)$$

Com que $\hat{X}$ i $\hat{P}$ són autoadjunts també ho seran $\hat{X}_\Psi$ i $\hat{P}_\Psi$, que a més satisfaran $[\hat{X}_\Psi, \hat{P}_\Psi] = i\hbar$.

Si calculem

$$\begin{aligned} \langle \Psi, \hat{P}_\Psi^2 \Psi \rangle &= \langle \Psi, (\hat{P}^2 + \langle \Psi, \hat{P}\Psi \rangle^2 - 2\langle \Psi, \hat{P}\Psi \rangle \hat{P}) \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi, \hat{P}^2 \Psi \rangle - \langle \Psi, \hat{P}\Psi \rangle^2 = \sigma_P^2(\Psi) \end{aligned}$$

veiem que obtenim la variància de les mesures de P en l'estat Ψ i, de la mateixa manera, la variància de les de X és $\sigma_X^2(\Psi) = \langle \Psi, \hat{X}_\Psi^2 \Psi \rangle$.

Definim ara la funció de la variable real λ

$$f(\lambda) = \|(\hat{X}_\Psi + i\lambda\hat{P}_\Psi)\Psi\|^2 \geq 0.$$

Desenvolupant i emprant que $(\hat{X}_\Psi + i\lambda\hat{P}_\Psi)^\dagger = \hat{X}_\Psi - i\lambda\hat{P}_\Psi$ tenim

$$\begin{aligned} f(\lambda) &= \langle (\hat{X}_\Psi + i\lambda\hat{P}_\Psi)\Psi, (\hat{X}_\Psi + i\lambda\hat{P}_\Psi)\Psi \rangle = \langle \Psi, (\hat{X}_\Psi - i\lambda\hat{P}_\Psi)(\hat{X}_\Psi + i\lambda\hat{P}_\Psi)\Psi \rangle \\ &= \langle \Psi, (\hat{X}_\Psi^2 + i\lambda[\hat{X}_\Psi, \hat{P}_\Psi] + \lambda^2\hat{P}_\Psi^2)\Psi \rangle = \langle \Psi, \hat{X}_\Psi^2\Psi \rangle + i\lambda\langle \Psi, i\hbar\Psi \rangle + \lambda^2\langle \Psi, \hat{P}_\Psi^2\Psi \rangle \\ &= \sigma_X^2(\Psi) - \lambda\hbar + \lambda^2\sigma_P^2(\Psi). \end{aligned}$$

Aquesta funció assoleix el mínim en el punt

$$\lambda_0 = \frac{\hbar}{2\sigma_P^2(\Psi)},$$

amb valor

$$f(\lambda_0) = \sigma_X^2(\Psi) - \frac{\hbar^2}{2\sigma_P^2(\Psi)} + \frac{\hbar^2}{4\sigma_P^4(\Psi)}\sigma_P^2(\Psi) = \sigma_X^2(\Psi) - \frac{\hbar^2}{4\sigma_P^2(\Psi)}.$$

Com que $f(\lambda) \geq 0$ per a tot $\lambda \in \mathbb{R}$, ha de ser $\sigma_X^2(\Psi)\sigma_P^2(\Psi) \geq \hbar^2/4$, i per tant

$$\sigma_X(\Psi)\sigma_P(\Psi) \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (40)$$

Si el commutador fos zero (formalment, això es pot obtenir fent el límit clàssic de la mecànica quàntica, $\hbar \rightarrow 0$) llavors el mínim de $f(\lambda)$ estaria en $\lambda = 0$ i el que s'obtingria seria la relació trivial $\sigma_X^2(\Psi) \geq 0$.

La desigualtat (40) és el principi, o relació, d'incertesa de Heisenberg per a la posició i quantitat de moviment d'una partícula. La seva interpretació correcta és la següent: si preparem molts sistemes descrits per la funció d'ona Ψ i mesurem en alguns d'ells la posició i en altres la quantitat de moviment, obtindrem unes mostres de les dues quantitats que, en el límit d'infinites mostres, estaran distribuïdes amb unes desviacions típiques que satisfan aquesta desigualtat. La interpretació incorrecta és que al mesurar la posició d'una partícula amb una certa precisió σ_X alterem en σ_P la seva quantitat de moviment (o a l'inrevés), i que aquestes magnituds estan fitades per la desigualtat de Heisenberg. Això és cert en moltes situacions experimentals, però no és el contingut del principi d'incertesa de Heisenberg: aquesta interpretació dóna a entendre que abans de la mesura la partícula té valors ben definits de X i de P , cosa que no és certa.

Hi ha estats Ψ que saturen (40), i per tant la desigualtat no és millorable.

2.4 Experiment de Stern-Gerlach. Espín

L'experiment de Stern-Gerlach (Figura 2) va ser proposat per Stern el 1921 i portat a terme per Gerlach el 1922.

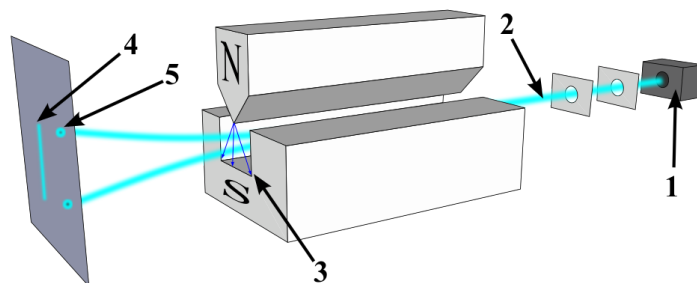


Figura 2: Esquema de l'experiment de Stern-Gerlach. Els àtoms de plata es mouen en un camp magnètic no homogeni, i són desviats segons el seu moment magnètic dipolar. (1) forn, (2) feix d'àtoms de plata, (3) camp magnètic no homogeni, (4) resultat que cal esperar clàssicament (distribució contínua), (5) resultat observat (dos punts d'incidència).

Font: Tatoute - Own work, CC BY-SA 4.0 <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=34095239>

L'experiment original va ser realitzat amb àtoms de plata, amb els quals la interpretació dels resultats és una mica complicada. Els àtoms de plata, elèctricament neutres però amb un dipol magnètic causat pel gir dels electrons, són desviats en un camp magnètic no homogeni. Clàssicament, el dipol magnètic podria estar orientat en qualsevol direcció i, segons l'angle que formés amb el gradient del camp magnètic, la desviació hauria de prendre un continu de valors. Experimentalment s'observa que els àtoms van a parar a dos punts extrems. En el marc de les regles de quantització de Bohr i Sommerfeld-Wilson-Ishiwara, això es podia interpretar en termes dels valors discrets del moment angular que finalment és el que causa l'aparició del dipol magnètic.

Aquest resultat semblava confirmar la quantització del moment angular orbital dels electrons de l'àtom de plata. El problema, però, és que un àtom de plata neutre té 47 electrons, dels quals 46 estan en capes interiors amb moment angular total nul (segons la generalització del model de Bohr per a àtoms multieletrònics), mentre que el darrer electró, el més extern, està també en un estat de moment angular nul, i per tant no hi hauria d'haver moment magnètic ni cap mena de dispersió. La solució al problema es va obtenir a partir de la proposta que Uhlenbeck i Goudsmit van fer el 1925 per explicar certs detalls de l'espectre dels àtoms que el model de Bohr no contemplava. A més del moment angular degut al moviment orbital al voltant del nucli, els electrons havien de tenir un moment angular intrínsec, no associat a cap rotació a l'espai, la projecció del qual en qualsevol direcció sols podia assolir els valors $\pm\hbar/2$. Aquest moment angular va ser anomenat espín (*spin*), i en el cas dels àtoms de plata l'espín dels 46 interiors es

compensa dos a dos, de manera que finalment sols queda l'espín de l'electró més extern.

De fet, experiments del mateix tipus es van fer més tard amb electrons en lloc d'àtoms de plata, i l'existència d'aquest moment angular intrínsec va quedar demostrada, no tant sols per a l'electró sinó també per a totes les partícules elementals.

La proposta original de l'existència de l'espín i la seva formulació matemàtica va ser obra de Pauli, Kronig, Goudsmit i Uhlenbeck entre 1924 i 1927.

L'espai d'estats per descriure l'espín és $\mathbb{C}^2$. Un estat és llavors un vector

$$\psi = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}, \quad a, b \in \mathbb{C}, \quad |a|^2 + |b|^2 = 1.$$

Hom pot mesurar l'espín d'una partícula en qualsevol direcció, orientant correctament el camp magnètic. L'operador associat a l'observable espín en una direcció $\vec{n}$ qualsevol és

$$\hat{S}_{\vec{n}} = n_x \hat{S}_x + n_y \hat{S}_y + n_z \hat{S}_z, \quad (41)$$

on $\vec{n} = (n_x, n_y, n_z)$, $||\vec{n}|| = 1$, i a on

$$\hat{S}_x = \frac{\hbar}{2} \sigma_1, \quad \hat{S}_y = \frac{\hbar}{2} \sigma_2, \quad \hat{S}_z = \frac{\hbar}{2} \sigma_3,$$

amb $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ les matrius de Pauli

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (42)$$

Hom pot veure $[\hat{S}_x, \hat{S}_y] = i\hbar \hat{S}_z$, $[\hat{S}_y, \hat{S}_z] = i\hbar \hat{S}_x$, $[\hat{S}_z, \hat{S}_x] = i\hbar \hat{S}_y$, que és la mateixa àlgebra que la dels operadors diferencials associats al moment angular actuant sobre la funció d'ona, i que

$$\hat{S}_{\vec{n}} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} n_z & n_x - in_y \\ n_x + in_y & -n_z \end{pmatrix} \quad (43)$$

té valors propis $\pm\hbar/2$ per a qualsevol $\vec{n}$.

La mesura de l'espín segueix les mateixes regles que hem donat per a qualsevol observable. En particular, la seva mesura sols pot donar un valor propi, i l'estat resultant de la mesura ve descrit pel vector propi corresponent al valor propi obtingut.

2.5 L'oscil·lador harmònic

L'energia d'un oscil·lador harmònic és $E = P^2/(2m) + k/2 X^2$, $m > 0, k > 0$ i per tant l'operador Hamiltonià és

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \hat{P}^2 + \frac{k}{2} \hat{X}^2.$$

La seva importància va més enllà del problema concret que es vol estudiar, donat que juga un paper important com a model aproximat en molts casos d'interès i també en la teoria quàntica de camps.

L'equació de Schrödinger independent del temps és

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Psi'' + \frac{k}{2}x^2\Psi = E\Psi.$$

Definint

$$\omega^2 = \frac{k}{m}, \quad \alpha = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}, \quad \xi = \alpha x,$$

resulta, posant $\Phi(\xi) = \Psi(\xi/\alpha)$,

$$\frac{1}{2}\hbar\omega \left(-\Phi''(\xi) + \xi^2\Phi(\xi) \right) = E\Phi(\xi), \quad (44)$$

que correspon a un operador Hamiltonià, en la nova variable sense dimensions ξ , donat per

$$\hat{H} = \frac{1}{2}\hbar\omega \left(-\partial_\xi^2 + \xi^2 \right).$$

Finalment, passant al valor propi també sense dimensions

$$\lambda = \frac{2E}{\hbar\omega},$$

queda

$$-\Phi''(\xi) + \xi^2\Phi(\xi) = \lambda\Phi.$$

Fent ara el canvi

$$\Phi(\xi) = e^{-\xi^2/2}u(\xi)$$

s'obté per a u l'equació

$$u''(\xi) - 2\xi u'(\xi) + (\lambda - 1)u(\xi) = 0. \quad (45)$$

Es pot demostrar que aquesta equació sols té solucions de $L^2(\mathbb{R})$ si²

$$\lambda - 1 = 2n, \quad n = 0, 1, 2, \dots,$$

i llavors les solucions són els polinomis d'Hermite

$$u_n(\xi) = H_n(\xi) = \sum_{r=0}^{[n/2]} \frac{(-1)^r n! (2\xi)^{n-2r}}{r!(n-2r)!} = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2}.$$

²Amb el canvi addicional $y = \xi^2$ i denotant $v(y) = u(\xi)$ s'obté per a v una equació hipergeomètrica confluent per a la que es poden obtenir les solucions en sèrie de potències i llavors, llevat del cas indicat, es veu que $v(y) \sim e^y$ per a $y \rightarrow \infty$.

Per tant, les funcions d'ona en termes de ξ són

$$\Phi_n(\xi) = N_n e^{-\xi^2/2} H_n(\xi)$$

amb N_n constant, i tornant a la variable x s'obté

$$\Psi_n(x) = N_n e^{-\alpha^2 x^2/2} H_n(\alpha x). \quad (46)$$

La constant de normalització es pot obtenir³ emprant que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} H_n(x) H_m(x) dx = \sqrt{\pi} 2^n n! \delta_{n,m},$$

i resulta ser, escollint-la real i positiva,

$$N_n = \sqrt{\frac{\alpha}{\sqrt{\pi} 2^n n!}}.$$

La condició de que $\lambda - 1$ sigui 0 o un natural parell determina els possibles valors de l'energia, i hom obté

$$E_n = \frac{\hbar\omega}{2} \lambda_n = \frac{\hbar\omega}{2} (2n + 1) = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right).$$

En particular, l'estat fonamental té funció d'ona ($H_0(x) = 1$)

$$\Psi_0(x) = \sqrt[4]{\frac{m\omega}{\pi\hbar}} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2}, \quad (47)$$

amb energia

$$E_0 = \frac{\hbar\omega}{2}.$$

Tractament operacional

Veurem ara una manera alternativa de solucionar l'oscil·lador harmònic, emprant una representació de $\hat{H}$ en termes d'uns operadors de primer ordre anomenats operadors de creació i anihilació, i que tenen moltes aplicacions en òptica quàntica, control de sistemes quàntics i la teoria quàntica de camps.

A partir de les variables sense dimensions ξ definim els operadors diferencials de primer ordre

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\xi + \frac{d}{d\xi} \right), \quad \hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\xi - \frac{d}{d\xi} \right), \quad (48)$$

³La funció amb norma 1 és en l'espai x , no en el ξ . Degut a $\xi = \alpha x$, que una estigui normalitzada implica que l'altra no ho està si $\alpha \neq 1$.

que són adjunts l'un de l'altre en un subespai apropiat de $L^2(\mathbb{R}, \mathbb{C})$. Si a més definim l'operador autoadjunt

$$\hat{N} = \hat{a}^\dagger \hat{a} = \frac{1}{2} (-\partial_\xi^2 + \xi^2) - \frac{1}{2}, \quad (49)$$

hom pot veure que

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1, \quad [\hat{N}, \hat{a}] = -\hat{a}, \quad [\hat{N}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a}^\dagger, \quad (50)$$

i que el Hamiltonià es pot escriure com

$$\hat{H} = \hbar\omega \left(\hat{N} + \frac{1}{2} \right). \quad (51)$$

Sigui Φ_μ la funció d'ona pròpia normalitzada d'un estat propi de $\hat{N}$ amb valor propi μ ,

$$\hat{N}\Phi_\mu(\xi) = \mu\Phi_\mu(\xi). \quad (52)$$

Com que, per a qualsevol estat Φ ,

$$\langle \Phi, \hat{N}\Phi \rangle = \langle \Phi, \hat{a}^\dagger \hat{a}\Phi \rangle = \langle \hat{a}\Phi, \hat{a}\Phi \rangle = \|\hat{a}\Phi\|^2 \geq 0,$$

els valors propis μ no poden ser negatius, ja que si $\mu < 0$ llavors

$$\langle \Phi_\mu, \hat{N}\Phi_\mu \rangle = \langle \Phi_\mu, \mu\Phi_\mu \rangle = \mu \langle \Phi_\mu, \Phi_\mu \rangle = \mu \|\Phi_\mu\|^2 < 0.$$

És immediat demostrar que $\hat{a}\Phi_\mu(\xi) = 0$ si i sols si $\mu = 0$, i que $\hat{a}^\dagger\Phi_\mu \neq 0$ per a tot μ . D'altra banda,

$$\begin{aligned} \hat{N}\hat{a}\Phi_\mu(\xi) &= (\hat{a}\hat{N} + [\hat{N}, \hat{a}])\Phi_\mu(\xi) = (\hat{a}\hat{N} - \hat{a})\Phi_\mu(\xi) \\ &= (\hat{a}\mu - \hat{a})\Phi_\mu(\xi) = (\mu - 1)\hat{a}\Phi_\mu(\xi), \end{aligned} \quad (53)$$

$$\begin{aligned} \hat{N}\hat{a}^\dagger\Phi_\mu(\xi) &= (\hat{a}^\dagger\hat{N} + [\hat{N}, \hat{a}^\dagger])\Phi_\mu(\xi) = (\hat{a}^\dagger\hat{N} + \hat{a}^\dagger)\Phi_\mu(\xi) \\ &= (\hat{a}^\dagger\mu + \hat{a}^\dagger)\Phi_\mu(\xi) = (\mu + 1)\hat{a}^\dagger\Phi_\mu(\xi), \end{aligned} \quad (54)$$

que indica que $\hat{a}\Phi_\mu$ és un estat propi de $\hat{N}$ amb valor propi $\mu - 1$, mentre que $\hat{a}^\dagger\Phi_\mu$ ho és també però amb valor propi $\mu + 1$.

Partint llavors de Φ_μ podem, actuant repetidament amb $\hat{a}$, formar estats propis amb valor propi $\mu - 1, \mu - 2, \dots$. Com que no es pot obtenir un estat amb valor propi negatiu, és necessari que μ sigui un enter no negatiu $\mu = 0, 1, 2, \dots$, de manera que després d'un nombre finit de passos s'arribi a l'estat propi Φ_0 , que és l'únic tal que $\hat{a}\Phi_0 = 0$, i el procés s'acaba.

Tenim per tant que $\mu = 0, 1, 2, \dots$ i que podem augmentar μ amb $\hat{a}^\dagger$ i disminuir-lo amb $\hat{a}$. Per aquest motiu, $\hat{a}$ s'anomena operador de destrucció, mentre que $\hat{a}^\dagger$ és l'operador de creació.

Els diversos estats propis Φ_n s'obtenen de Φ_0 com

$$\Phi_n(\xi) = C_n (\hat{a}^\dagger)^n \Phi_0(\xi),$$

amb C_n una constant que normalitzi Φ_n . Hom pot veure que

$$C_n = \frac{1}{\sqrt{n!}}, \quad (55)$$

$$\hat{a}\Phi_n = \sqrt{n}\Phi_{n-1}, \quad (56)$$

$$\hat{a}^\dagger\Phi_n = \sqrt{n+1}\Phi_{n+1} \quad (57)$$

garanteix que tots els estats estiguin normalitzats si Φ_0 ho està.

Del fet de conèixer l'espectre de $\hat{N}$ i de la relació (51) es dedueix que els valors propis de $\hat{H}$ són, tal com ja havíem dit,

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Anem a veure si podem recuperar també la forma dels estats propis. De $\hat{a}\Phi_0 = 0$ obtenim

$$\Phi_0'(\xi) = -\xi\Phi_0(\xi),$$

d'on $\Phi_0(\xi) = Ce^{-\xi^2/2}$ i per tant l'estat fonamental té funció d'ona

$$\Psi_0(x) = \Phi_0(\alpha x) = Ce^{-\alpha^2 x^2/2},$$

que una vegada normalitzat amb

$$C = \alpha^{1/2}\pi^{-1/4}$$

recupera (47). Per obtenir les funcions d'ona dels estats excitats emprem

$$\Phi_n(\xi) = \frac{1}{\sqrt{n!}}(\hat{a}^\dagger)^n\Phi_0(\xi) = \frac{1}{\sqrt{n!}}\frac{1}{2^{n/2}}\left(\xi - \frac{d}{d\xi}\right)^n\Phi_0(\xi)$$

A partir de la identitat

$$\xi - \frac{d}{d\xi} = -e^{\xi^2/2}\frac{d}{d\xi}e^{-\xi^2/2}$$

hom pot demostrar que

$$\left(\xi - \frac{d}{d\xi}\right)^n = (-1)^n e^{\xi^2/2} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2/2}. \quad (58)$$

Emprant això tindrem

$$\begin{aligned} \Phi_n(\xi) &= \frac{1}{\sqrt{n!}}\frac{1}{2^{n/2}}\left(\xi - \frac{d}{d\xi}\right)^n Ce^{-\xi^2/2} = \frac{1}{\sqrt{n!}}\frac{1}{2^{n/2}}C(-1)^n e^{\xi^2/2} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2/2} e^{-\xi^2/2} \\ &= \frac{1}{\sqrt{n!}}\frac{1}{2^{n/2}}C(-1)^n e^{\xi^2/2} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2} = \frac{1}{\sqrt{n!}}\frac{1}{2^{n/2}}C(-1)^n e^{-\xi^2/2} e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2} \\ &= \frac{1}{\sqrt{n!}}\frac{1}{2^{n/2}}Ce^{-\xi^2/2}H_n(\xi), \end{aligned}$$

que, posant el valor de C i substituint $\xi = \alpha x$, porta a (46).

Problemes

11. Demostreu que l'operador $\hat{P} = -i\hbar\partial_x$ amb domini

$$\text{Dom}(\hat{P}) = \{\phi \in L_2([0, L], \mathbb{C}) \mid \hat{P}\phi \in L_2([0, L], \mathbb{C}), \phi(L) = e^{i\theta}\phi(0)\},$$

és autoadjunt per a qualsevol valor del paràmetre $\theta \in [0, 2\pi)$.

12. Demostreu que l'operador

$$\hat{L} = p(x)\partial_x^2 + p'(x)\partial_x + q(x)$$

on p i q són reals, amb $p(0) = p(L)$, és autoadjunt amb els dominis

$$\text{Dom}(\hat{L}) = \{\phi \in L_2([0, L], \mathbb{C}) \mid \hat{L}\phi \in L_2([0, L], \mathbb{C}), \phi(L) = \phi(0) = 0\},$$

$$\text{Dom}(\hat{L}) = \{\phi \in L_2([0, L], \mathbb{C}) \mid \hat{L}\phi \in L_2([0, L], \mathbb{C}), \phi(L) = \phi(0), \phi'(L) = \phi'(0)\}.$$

13. Demostreu que l'evolució de la funció d'ona per l'equació de Schrödinger en manté la normalització.
14. Demostreu que l'àlgebra de Heisenberg que hem definit és isomorfa a la de les matrius reals 3×3 estrictament triangulars superiors.
15. Demostreu (17). Definint $\hat{R}_i = i\hat{L}_i$, vegeu que l'àlgebra que s'obté sobre els reals és isomorfa a la de les matrius de rotació a l'espai (matrius reals 3×3 antisimètriques).
16. Demostreu, suposant que $\Psi(x)$ és analítica, que

$$e^{i\frac{\hat{P}a}{\hbar}}\Psi(x) = \Psi(x + a).$$

Noteu que l'operador de l'exponencial és simplement $a\partial_x$. Es diu que l'operador $\hat{P}$ és el generador de les translacions de posició.

17. Considereu l'estat fonamental de la partícula en el pou de potencial infinit.

(a) Calculeu la probabilitat de trobar la partícula en $[-L/4, L/4]$.

(b) Calculeu el valor esperat de la posició de la partícula i la seva desviació estàndard.

18. Repetiu el càlcul de les solucions de l'equació de Schrödinger per a una partícula confinada, però ara suposant que està en $[0, L]$, $L > 0$. Observareu que obtenim els mateixos nivells d'energia i que les funcions d'ona són també les mateixes però traslladades $L/2$, tal com ha de ser, però que la discussió és molt més senzilla.

19. Demostreu, suposant que $V(x) = V(-x)$ i que l'estat corresponent a una energia determinada és únic, que les solucions reals de l'equació de Schrödinger independent del temps tenen paritat ben definida. Indicació: si $\Psi(x)$ és una solució, considereu $\Phi(x) = \Psi(-x)$ i mireu quina equació satisfà.

20. Sigui una partícula l'estat de la qual ve descrit per la funció d'ona

$$\Psi(t, x) = Ce^{-\kappa|x|}e^{-i\omega t},$$

amb C, κ, ω constants reals positives.

- (a) Calculeu C .
 - (b) Calculeu l'esperança dels observables X i X^2 .
 - (c) Calculeu la desviació estàndard de l'observable X .
 - (d) Calculeu la probabilitat de que, si mesurem la posició de la partícula, obtinguem un valor que estigui a més d'una desviació estàndard de l'origen.
21. Trobeu les solucions de l'equació de Schrödinger independent del temps per a un pou de fondària finita

$$V(x) = \begin{cases} 0, & x \in [-L/2, L/2], \\ V_0, & |x| > L/2, \end{cases}$$

amb $V_0 > 0$. Podeu suposar directament que $E > 0$, però considereu sols el cas $E < V_0$, que proporciona els estats anomenats estats lligats. Tingueu en compte que caldrà solucionar l'equació per a $|x| < L/2$ i per a $|x| > L/2$, i demanar la continuïtat tant de la funció d'ona com de la seva derivada. La determinació concreta dels nivells d'energia requereix emprar el càlcul numèric. Mireu quants estats lligats hi ha si la magnitud sense dimensions $2mV_0L^2/\hbar^2$ val 16. Fixeu-vos que la funció d'ona és diferent de zero fora del pou i per tant hi ha una probabilitat no nul·la de trobar-la allà, cosa que clàssicament és impossible si $E < V_0$: si $|x| > L/2$ tenim $V(x) = V_0$ i l'energia mecànica total és $\frac{1}{2m}p^2 + V_0 \geq V_0$.

És millor treballar amb funcions sinus i cosinus que no amb exponencials complexes, i usar la informació sobre la simetria de les solucions reals.

22. Sigui la funció d'ona Gaussiana

$$\Psi(x) = \sqrt[4]{\frac{a}{\pi}} e^{-\frac{a}{2}x^2}, \quad a > 0, x \in \mathbb{R}.$$

- (a) Demostreu que $\|\Psi\| = 1$.
- (b) Demostreu que $\sigma_X(\Psi)\sigma_P(\Psi) = \hbar/2$.

23. Demostreu que el principi d'incertesa de Heisenberg per a dos operadors $\hat{A}$ i $\hat{B}$ qualsevol és

$$\sigma_A(\Psi)\sigma_B(\Psi) \geq \frac{1}{2} \left| \langle \Psi, [\hat{A}, \hat{B}] \Psi \rangle \right|.$$

Fixeu-vos que, si $[\hat{A}, \hat{B}]$ no és constant, la fita depèn de l'estat. Indicació: haureu de demostrar que

$$i \langle \Psi, [\hat{A}, \hat{B}] \Psi \rangle$$

és real per a $\hat{A}, \hat{B}$ autoadjunts.

24. Calculeu els vectors i valors propis de $\hat{S}_{\vec{n}}$.
25. Tenim un electró en un estat propi de $\hat{S}_z$ amb valor propi $+\hbar/2$. Calculeu la probabilitat de que
- (a) al mesurar l'espín en la direcció x obtinguem $-\hbar/2$.
 - (b) al mesurar l'espín en la direcció y obtinguem $+\hbar/2$.
 - (c) al mesurar l'espín en la direcció y de l'estat que s'obté al mesurar $S_x = -\hbar/2$ obtinguem $+\hbar/2$.

26. Escriviu el principi d'incertesa de Heisenberg per als operadors d'espín $\hat{S}_x$ i $\hat{S}_y$. Existeix algun estat que saturi la desigualtat?

27. Demostreu que $\hat{a}\Phi_\mu = 0$ si i sols si $\mu = 0$, i que $\hat{a}^\dagger\Phi_\mu \neq 0$ per a tot μ .

28. Demostreu, en aquest ordre, que

$$(a) \hat{a}\Phi_n = \sqrt{n} \Phi_{n-1}.$$

$$(b) C_n = \frac{1}{\sqrt{n!}}.$$

$$(c) \hat{a}^\dagger\Phi_n = \sqrt{n+1} \Phi_{n+1}.$$

29. Demostreu la identitat (58).

30. Sigui un operador $\hat{F}$ que verifica que

$$\hat{F}\hat{F}^\dagger + \hat{F}^\dagger\hat{F} = 1, \quad (\hat{F})^2 = (\hat{F}^\dagger)^2 = 0,$$

i sigui $\hat{N}_F = \hat{F}^\dagger\hat{F}$.

- (a) Calculeu els commutadors $[\hat{N}_F, \hat{F}]$ i $[\hat{N}_F, \hat{F}^\dagger]$.
- (b) Calculeu l'espectre de $\hat{N}_F$.

3 Mecànica quàntica II: postulats formals

Anem ara a veure una presentació més completa de la mecànica quàntica, no centrada en la funció d'ona. Seguirem en part el capítol 1 de [5], amb alguns comentaris i desenvolupaments del capítol 2 de [4].

3.1 Notació de Dirac. Relació de completesa

Fins ara hem descrit l'estat d'una partícula mitjançant una funció d'ona $\Psi(x)$ tal que $|\Psi(x)|^2$ dóna la densitat de probabilitat de l'observable X ,

$$f_X(x) = |\Psi(x)|^2.$$

En el cas que considerem l'observable espín, amb valors $\pm\hbar/2$ en una certa direcció $\vec{n}$, l'estat té associat també un vector normalitzat

$$(a, b) \in \mathbb{C}^2$$

que defineix una densitat de probabilitat discreta

$$f_{\hat{S}_{\vec{n}}}(s) = \begin{cases} |a|^2 & s = +\hbar/2, \\ |b|^2 & s = -\hbar/2. \end{cases}$$

En el cas de l'espín, si canviem de base a $\mathbb{C}^2$, correspongui aquesta o no als vectors propis de l'operador d'espín en una altra direcció, el mateix estat tindrà unes components diferents. Aquest fet, que és evident en el cas de l'espín, queda una mica fosc en el cas de l'estat descrit per una funció d'ona: si tenim $\Psi(x)$, on són les components que poden canviar?

La resposta és que, com totes les funcions d'una variable contínua, podem pensar que Ψ és un vector amb components indexades per $x \in \mathbb{R}$ i donades per $\Psi(x)$. En el marc de la mecànica quàntica, el que estem fent és utilitzar l'observable X , i el seu operador associat $\hat{X}$, per expressar un estat Ψ en funció dels estats propis de $\hat{X}$. Com ja hem comentat, això és

$$\Psi(x) = \int_{\mathbb{R}} \delta(y - x) \Psi(y) dy. \quad (59)$$

A partir d'ara emprarem la notació de Dirac per representar els estats. Un estat ψ , sense fer cap referència a una base, es denota amb un *ket*

$$|\psi\rangle.$$

Per escriure el producte escalar entre estats ψ i ϕ introduïrem el *bra*

$$\langle\phi|$$

i llavors

$$\langle \phi, \psi \rangle = \langle \phi | \psi \rangle,$$

on $\langle \phi | \psi \rangle$ s'anomena el *braket* de ϕ i ψ . De la mateixa manera,

$$\langle \phi, \hat{A}\psi \rangle = \langle \phi | \hat{A} | \psi \rangle = \langle \phi | \hat{A} \psi \rangle,$$

on la darrera expressió és una notació alternativa que representa el mateix, $\hat{A}|\psi\rangle = |\hat{A}\psi\rangle$.

Totes les propietats del producte escalar es mantenen en la nova notació. Per exemple,

$$\langle \phi | \psi \rangle^* = \langle \psi | \phi \rangle, \quad \langle a\phi | \psi \rangle = a^* \langle \phi | \psi \rangle, \quad a \in \mathbb{C}.$$

Seguint amb la interpretació de la funció d'ona $\Psi(x)$ com la component d'índex $x \in \mathbb{R}$ de l'objecte Ψ , podem escriure

$$\Psi(x) = \langle x | \Psi \rangle, \quad (60)$$

on el bra $\langle x |$ correspon al ket $|x\rangle$ que és un estat propi de l'operador $\hat{X}$ amb valor propi x ,

$$\hat{X}|x\rangle = x|x\rangle. \quad (61)$$

L'expansió de l'estat representat pel ket $|\Psi\rangle$ en la base dels vectors propis de $\hat{X}$ és llavors

$$|\Psi\rangle = \int_{\mathbb{R}} dy \Psi(y) |y\rangle. \quad (62)$$

En particular, si a (60) hi posem un estat propi de $\hat{X}$ amb valor propi y , $|\Psi\rangle \rightarrow |y\rangle$, el membre de l'esquerra haurà de ser la funció pròpia, que és $\delta(x - y)$, i queda

$$\langle x | y \rangle = \delta(x - y). \quad (63)$$

Amb tot això, l'equació (59) esdevé

$$\langle x | \Psi \rangle = \int_{\mathbb{R}} \langle x | y \rangle \langle y | \Psi \rangle dy, \quad (64)$$

El membre dret de (64) es pot escriure com

$$\langle x | \left(\int_{\mathbb{R}} |y\rangle \langle y| dy \right) | \Psi \rangle$$

i per tant, comparant amb el membre esquerra, veiem que la integral és igual a l'operador identitat,

$$\int_{\mathbb{R}} |y\rangle \langle y| dy = \mathbb{I}. \quad (65)$$

Aquesta relació, que pel fet d'estar escrita per als estats propis de l'operador $\hat{X}$ pot semblar una mica estranya, no és més que un cas particular del fet que la suma dels operadors de projecció

sobre els subespais propis d'un operador autoadjunt és la identitat. Per veure-ho, suposem que $\{u_n\}_{n \in I}$ és una base ortonormal en un espai de Hilbert H , de dimensió finita o no. Llavors, donat un vector $u \in H$ qualsevol,

$$u = \sum_{n \in I} \langle u_n, u \rangle u_n.$$

Cal notar que no és suficient que la base sigui ortogonal; si els vectors no són a més unitaris, el coeficient en l'expansió no és $\langle u_n, u \rangle$.

Si definim els operadors de projecció⁴

$$\begin{aligned} P_n : H &\rightarrow H \\ v &\mapsto \langle u_n, v \rangle u_n \end{aligned}$$

hom té que

$$\sum_{n \in I} P_n(u) = u$$

per a tot $u \in H$, i per tant

$$\sum_{n \in I} P_n = \mathbb{I}. \quad (66)$$

La relació (65) no és més que la versió de (66) per al cas d'un conjunt continu de valors propis i expressada en termes de *bras* i *kets*. Sols cal escriure l'operador de projecció P_n com

$$P_n = |u_n\rangle \langle u_n|,$$

i llavors

$$P_n(v) = (|u_n\rangle \langle u_n|)v = |u_n\rangle \langle u_n|v\rangle = \langle u_n|v\rangle |u_n\rangle.$$

Les relacions del tipus (65) o (66) s'anomenen **relacions de completesa**, o també, en el context de mecànica quàntica, **resolucions de la identitat**.

Pel cas d'una partícula en una dimensió podem escriure una altra relació de completesa, associada a l'observable quantitat de moviment, amb estats propis $|p\rangle$ tals que

$$\hat{P}|p\rangle = p|p\rangle. \quad (67)$$

La relació de completesa és

$$\int_{\mathbb{R}} |q\rangle \langle q| dq = \mathbb{I}, \quad (68)$$

i podem usar-la per passar de la funció d'ona $\Psi(x)$ a la funció d'ona a l'espai de quantitat de moviment $\hat{\Psi}(p)$. En efecte, recordant que la funció d'ona d'un estat propi de P amb valor propi q és

$$\langle x|q\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{i\frac{qx}{\hbar}},$$

⁴Per als operadors de projecció, ni tampoc per a l'operador identitat, no utilitzarem notació d'operador.

tindrem

$$\begin{aligned}\Psi(x) &= \langle x|\Psi \rangle \stackrel{(68)}{=} \langle x| \int_{\mathbb{R}} |q\rangle \langle q| \, dq |\Psi \rangle = \int_{\mathbb{R}} \langle x|q\rangle \langle q|\Psi \rangle \, dq \\ &= \int_{\mathbb{R}} \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{i\frac{qx}{\hbar}} \hat{\Psi}(q) \, dq,\end{aligned}$$

que és la transformada inversa de Fourier que ja havíem vist.

Quan representem un estat en termes d'una funció d'ona amb variable x diem que estem en **representació de posicions**, mentre que si ho fem emprant una funció d'ona amb variable p , relacionada amb l'anterior mitjançant la transformada de Fourier, es diu que estem en **representació de moments**.⁵

Si a la relació directa de la transformada de Fourier

$$\hat{\Psi}(p) = \int_{\mathbb{R}} \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-i\frac{py}{\hbar}} \Psi(y) \, dy$$

posem que $\Psi(y)$ sigui la funció d'ona pròpia de $\hat{X}$ amb valor propi x_0 , $\Psi_{x_0}(x) = \delta(x - x_0)$, obtenim, emprant la propietat fonamental de la delta de Dirac, que la seva funció d'ona a l'espai de moments és

$$\hat{\Psi}_{x_0}(p) = \int_{\mathbb{R}} \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-i\frac{py}{\hbar}} \delta(y - x_0) \, dy = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-i\frac{px_0}{\hbar}},$$

és a dir, una exponencial complexa en la representació de moments, de la mateixa manera que les funcions pròpies de $\hat{P}$ són exponencial complexes en la representació de posicions.

Les dues representacions poden usar-se per a qualsevol estat, i en particular per als estats propis d'un operador autoadjunt. La relació de completesa (66), escrita en termes de *bras* i *kets* és

$$\sum_{n \in I} |u_n\rangle \langle u_n| = \hat{I}. \quad (69)$$

Si ara operem amb $\langle y|$ per l'esquerra i amb $|x\rangle$ per la dreta (això s'anomena fer un *sandwich*) resulta

$$\sum_{n \in I} \langle y|u_n\rangle \langle u_n|x\rangle = \langle y|\hat{I}|x\rangle = \langle y|x\rangle. \quad (70)$$

Emprant que

$$\langle y|u_n\rangle = u_n(y), \quad \langle u_n|x\rangle = \langle x|u_n\rangle^* = u_n^*(x), \quad \langle y|x\rangle = \delta(y - x),$$

obtenim

$$\sum_{n \in I} u_n(y) u_n^*(x) = \delta(y - x), \quad (71)$$

que és una relació de completesa en representació de posicions, i que és la forma habitual de donar la relació de completesa fora de la mecànica quàntica. Per exemple, sigui l'operador

⁵De *momentum representation*, encara que hauríem de dir representació de quantitat de moviment.

$\hat{A} = -i\partial_x$, que és autoadjunt dins del subespai de $L_2(0, a)$, $a > 0$, donat per les funcions que satisfan $y(0) = y(a)$. Les funcions pròpies normalitzades són

$$u_n(x) = \frac{1}{\sqrt{a}} e^{i \frac{2\pi n}{a} x}, \quad n \in \mathbb{Z},$$

i la relació de completeness és

$$\sum_{n \in \mathbb{Z}} \frac{1}{\sqrt{a}} e^{i \frac{2\pi n}{a} y} \frac{1}{\sqrt{a}} e^{-i \frac{2\pi n}{a} x} = \delta(y - x),$$

que es pot re-escriure com

$$\frac{1}{a} + \frac{2}{a} \sum_{n=1}^{\infty} \cos \frac{2\pi n}{a} (x - y) = \delta(x - y).$$

Aquesta relació es pot il·lustrar numèricament fixant valors d' a i $y \in (0, a)$, sumant un nombre finit de termes de la sèrie i representant la funció de x que en resulta.

L'extensió de la relació (71) al cas d'espectre continu es fa substituint la suma per una integral. Si per exemple considerem les funcions pròpies de la quantitat de moviment, tindrem

$$\delta(x - y) = \int_{\mathbb{R}} dp \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ipy/\hbar} \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-ipx/\hbar},$$

i obtenim llavors la següent representació integral de la delta de Dirac

$$\delta(x - y) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{\mathbb{R}} dp e^{-ip(x-y)/\hbar}. \quad (72)$$

Igual que l'expressió matricial d'una aplicació lineal depèn de les bases que s'utilitzin, l'expressió d'un operador depèn de si tenim funcions d'ona es una o altra representació.

Si anomenem $\hat{A}_x$ i $\hat{A}_p$ les expressions d'un operador $\hat{A}$ qualsevol en les dues representacions, s'ha de verificar

$$\langle x | \hat{A} | \Psi \rangle = \hat{A}_x \Psi(x), \quad (73)$$

$$\langle p | \hat{A} | \Psi \rangle = \hat{A}_p \hat{\Psi}(p). \quad (74)$$

Anem, per exemple, a calcular la representació de l'operador de posició $\hat{X}$ en l'espai de moments, $\hat{X}_p$. Tindrem

$$\begin{aligned} \hat{X}_p \hat{\Psi}(p) &= \langle p | \hat{X} | \Psi \rangle = \int dx \langle p | \hat{X} | x \rangle \langle x | \Psi \rangle = \int dx \langle p | x \rangle \langle x | \Psi \rangle \\ &= \int dx x \langle p | x \rangle \langle x | \Psi \rangle = \int dx x \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-ipx/\hbar} \Psi(x) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int dx \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial p} e^{-ipx/\hbar} \right) \Psi(x) \\ &= i\hbar \frac{\partial}{\partial p} \hat{\Psi}(p). \end{aligned}$$

Per tant

$$\hat{X}_p = i\hbar \frac{\partial}{\partial p}.$$

Per veure l'acció de $\hat{P}$ sobre les funcions d'ona en representació de moments fem directament que $\hat{P}$ és autoadjunt i el fem actuar sobre el bra $\langle p|$:

$$\hat{P}_p \hat{\Psi}(p) = \langle p|\hat{P}|\Psi\rangle = \langle p|p|\Psi\rangle = p\langle p|\Psi\rangle = p\hat{\Psi}(p).$$

Per tant $\hat{P}_p = p$, i llavors

$$[\hat{X}_p, \hat{P}_p]\hat{\Psi}(p) = i\hbar\hat{\Psi}(p),$$

tal com ha de ser.

3.2 Estats purs

Donat un sistema físic (una part delimitada i manipulable de l'Univers), el podem sotmetre a operacions experimentals i deixar-lo preparat en un estat del sistema. Si preparem N sistemes en el mateix estat i en cada un d'ells mesurem un cert observable A , tindrem una conjunt de valors, no necessàriament iguals, que, en el límit $N \rightarrow \infty$, dóna lloc a una distribució de probabilitat.

Per exemple, el sistema pot ser una taula de billar amb 20 boles que anem llançant amb una velocitat i angle determinats des d'una posició donada. Esperem llavors a que les boles s'aturin i aquesta és la preparació. Degut a les petites imperfeccions del procediment, dos sistemes preparats d'aquesta manera no tindran les boles aturades en la mateixa posició final. Si ara agafem com a observable la mitjana de les $20 \times 19/2$ distàncies entre les boles aturades, tindrem un valor diferent per a cada sistema que mesurem.

Clàssicament podem intentar afinar la preparació de manera que els diferents sistemes tinguin la mateixa posició final de les boles, almenys dins de la precisió experimental de mesura. Això és el que s'anomena un **estat pur clàssic**, i en aquest cas tots els observables donen el mateix valor en tots els sistemes preparats d'aquesta manera. Tant l'observable de distància mitjana com, per exemple, l'observable que mesura la coordenada Y de la setena bola, donaran sempre el mateix resultat en tots els sistemes.

Clàssicament, el sistema es pot representar per un punt a l'espai de fases. En aquest cas, tenint en compte que la taula és bidimensional, l'espai de fases és $(\mathbb{R}^2 \times \mathbb{R}^2)^{\times 20}$, i el punt tindrà totes les components corresponents a moments igual a zero.

Suposem que ara preparem un estat emprant dos procediments exactes però diferents com el que acabem de descriure, emprant-ne un per preparar una part dels sistemes i l'altre per la resta, amb probabilitats p i $1 - p$. Per exemple, en el segon procediment podem fer-ho tot igual però doblant la velocitat amb la que llencem cada bola. Si escollim a l'atzar un sistema preparat d'aquesta manera, pot correspondre a un dels dos procediments, i al mesurar un observable obtindrem un dels dos resultats possibles, amb una distribució aleatòria de Bernoulli amb paràmetre p donat per la proporció de sistemes preparats d'una manera o altra.

Es aquest cas es diu que tenim un **estat barreja clàssic**. El desconeixement a priori del resultat de la mesura de l'observable és degut al nostre desconeixement de amb quin procediment ha estat preparat el sistema en concret. L'estat del sistema ve representat per dos punts a l'espai de fases, més el valor de la probabilitat p d'un d'ells.

Un altre exemple d'estat barreja clàssic és el següent. Considerem la mateixa preparació, llançant les primeres 19 boles de manera fixa i la que fa vint amb un angle i velocitat aleatoris, amb valors donats per variables aleatòries contínues. Degut a que la darrera bola pot xocar amb una o més de les anteriors, la posició final de cada bola serà diferent per a cada preparació del sistema. Tindrem per tant també un estat barreja, caracteritzat per una distribució de 2×20 variables aleatòries, les coordenades (X_i, Y_i) , $i = 1, 2, \dots, 20$ de les posicions finals de les 20 boles, la distribució de les quals dependrà de la distribució de l'angle i la velocitat de llançament de la vintena bola. A partir de la funció de densitat (que òbviament, en una preparació tant complicada com aquesta, no és calculable analíticament)

$$f_{X,Y}(x_1, y_1, x_2, y_2, \dots, x_{20}, y_{20})$$

és possible llavors calcular la probabilitat de que un observable qualsevol, com ara la coordenada Y de la setena bola, prengui valors en un interval determinat.

Noteu que la preparació inicial, on no es controlava amb gaire precisió el llançament de cada bola, és també un estat barreja d'aquest tipus.

Sigui quin sigui el cas, l'obtenció de resultats aleatoris al mesurar estats clàssics és per tant conseqüència de l'aleatorietat en la preparació dels mateixos. Els estats clàssics purs, per bé que puguin ser difícils de preparar, no presenten aleatorietat en la mesura dels observables, encara que sols sigui aproximadament o dins de l'error de mesura.

La situació és molt diferent en el cas d'estats quàntics. Imaginem que tenim una partícula en una dimensió d'espai i sense espín, que hem preparat en un cert estat $|\Psi\rangle$ mitjançant un procediment experimental perfectament fixat, sense cap component aleatori, de manera que té funció d'ona, en un cert instant de temps, $\Psi(x) = \langle x|\Psi\rangle$. Si preparem moltes partícules com aquesta i mesurem la seva posició obtindrem valors aleatoris de X , distribuïts segons la funció de densitat

$$f_X(x) = |\Psi(x)|^2.$$

Considereu també un estat de espín $|\psi\rangle$ que s'ha preparat en l'estat amb valor propi $+\hbar/2$ de l'operador $\hat{S}_z$,

$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

En termes dels vectors propis de l'operador $\hat{S}_y$, $|S_Y+\rangle$ i $|S_Y-\rangle$, que són

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \mp i \\ 1 \end{pmatrix}$$

tenim

$$|\psi\rangle = \frac{i}{\sqrt{2}}|S_Y+\rangle - \frac{i}{\sqrt{2}}|S_Y-\rangle.$$

Per tant, si mesurem l'espín d'aquest estat en la direcció Y obtindrem els valors $\pm\hbar/2$, amb probabilitats $1/2$ en cada cas.

La conclusió és que, fins i tot amb un estat que hem preparat amb coneixement total, tenim mesures amb valors aleatoris. En el primer exemple això era degut a que mesuràvem X en un estat que no era propi de $\hat{X}$; en el segon exemple, a que la mesura es feia d'un observable diferent del que s'havia emprat per preparar el sistema en un estat propi del mateix.

El que és un estat quàntic preparat amb coneixement total depèn del sistema físic que s'estigui considerant. S'anomena **conjunt complet d'observables compatibles (CCOC)** un conjunt d'observables tals que els operadors autoadjunts corresponents commuten (això és la compatibilitat del conjunt) i tals que especificant un estat que sigui propi de tots ells l'estat quedi totalment determinat pel que fa a les seves propietats físiques (això és la completesa del conjunt). Els estats d'aquests tipus, o les seves combinacions lineals normalitzades, són estats amb coneixement quàntic total, i per tant estats quàntics purs.

Matemàticament, un CCOC és tal que és possible obtenir una base ortonormal que és simultàniament pròpia de tots els operadors dels observables del CCOC (compatibilitat), i de manera que dos elements de la base tinguin valors propis diferents com a mínim per a un dels operadors (completesa).

Per exemple, si sols ens interessen els graus de llibertat d'espín, que és el que passa quan es consideren els sistemes implicats en computació quàntica, un CCOC per a una única partícula està format per un únic observable d'espín en una direcció donada, ja que els operadors corresponents a direccions diferents no commuten. A més, aquest conjunt d'un únic observable és complet, ja que no és possible especificar cap altre propietat física. Val a dir, però, que la completesa és quelcom provisional, en el sentit que és possible que per a un sistema donat es descobreixi alguna nova propietat física que doni lloc a un nou observable.

Postulat I. Cada sistema físic té associat un espai de Hilbert complex i separable. Els estats purs del sistema es corresponen amb vectors de norma 1 i fase arbitrària en aquest espai.

Emprant la notació de Dirac, representarem un estat amb un *ket* $|\psi(t)\rangle$ normalitzat

$$||\psi(t)\rangle||^2 = \langle\psi(t)|\psi(t)\rangle = 1.$$

Dos vectors tals que

$$|\psi_2(t)\rangle = e^{i\alpha(t)}|\psi_1(t)\rangle, \quad \alpha(t) \in \mathbb{R}$$

representen el mateix estat. Sovint, si no estem interessats en descriure l'evolució temporal, no escriurem explícitament la dependència en el temps.

Si l'espai de Hilbert és, per exemple, $L_2(\mathbb{R}, \mathbb{C})$, podem representar els estats mitjançant funcions d'ona

$$\Psi(t, x) = \langle x|\psi(t)\rangle \quad (\text{representació de posicions})$$

o

$$\hat{\Psi}(t, p) = \langle p | \psi(t) \rangle \quad (\text{representació de moments}),$$

amb norma 1 i relacionades per la transformada de Fourier.

El propi estat es pot posar en termes dels estats propis i la funció d'ona. Per exemple, en la representació de posicions,

$$|\psi(t)\rangle = \int dy \Psi(t, y) |y\rangle,$$

ja que llavors

$$\langle x | \psi(t) \rangle = \int dy \Psi(t, y) \underbrace{\langle x | y \rangle}_{\delta(y-x)} = \Psi(t, x).$$

Si l'espai de Hilbert és $\mathbb{C}^2$, un estat qualsevol serà un vector

$$\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}, \quad a, b \in \mathbb{C}, \quad |a|^2 + |b|^2 = 1.$$

Si volem descriure un electró a l'espai amb el seu espín, l'espai de Hilbert serà $L_2(\mathbb{R}^3, \mathbb{C}) \otimes \mathbb{C}^2$, i els estats seran de la forma

$$|\psi(t)\rangle = |\psi_+(t)\rangle \otimes \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + |\psi_-(t)\rangle \otimes \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} |\psi_+(t)\rangle \\ |\psi_-(t)\rangle \end{pmatrix}$$

amb funció d'ona, en representació d'espai,

$$\begin{pmatrix} \Psi_+(t, \vec{x}) \\ \Psi_-(t, \vec{x}) \end{pmatrix},$$

amb $\Psi_{\pm}(t, \vec{x}) = \langle \vec{x} | \psi_{\pm}(t) \rangle$.

Segons el Postulat I, qualsevol vector unitari de l'espai de Hilbert considerat representa un estat pur. Per la mateixa natura d'espai vectorial d'un espai de Hilbert, qualsevol combinació lineal de vectors, degudament normalitzada, correspondrà a un estat pur del sistema físic. Per tant, si $|\psi_1\rangle$ i $|\psi_2\rangle$ representen estats purs, el principi de superposició indica que

$$\alpha|\psi_1\rangle + \beta|\psi_2\rangle, \quad \alpha, \beta \in \mathbb{C}, \quad |\alpha|^2 + |\beta|^2 + 2 \operatorname{Re}(\alpha^* \beta \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle) = 1,$$

també representarà un estat pur del sistema. Fixem-nos que, al considerar una combinació lineal, si multipliquem α i β per nombres complexos de mòdul 1 (fases) diferents obtindrem un estat diferent, ja que la fase no es podrà factoritzar globalment. Per tant, la fase relativa dels estats en una combinació lineal és important.

El principi de superposició és una de les diferències fonamentals entre les descripcions clàssica i quàntica d'un sistema físic. Clàssicament, una combinació lineal d'estats no és un estat físic. Una partícula clàssica pot estar en $x = 1$ o en $x = 3$, però no podem dir que està en una combinació lineal de les posicions $x = 1$ i $x = 3$. La partícula pot estar en $x = 2$, però

físicament això no és una combinació lineal amb pesos $1/2$ i $1/2$ d'estar en els estats $x = 1$ i $x = 3$.

En moltes aplicacions, per exemple en computació quàntica, es consideren sistemes que tenen més d'una variable de espín. Si, tal com em considerat fins ara, tenim partícules de espín $1/2$,⁶ que són les que tenen els operadors associats descrits per les matrius de Pauli, i no ens preocupem per la descripció en l'espai, l'espai de Hilbert és

$$\mathbb{C}^2 \otimes \mathbb{C}^2 \dots \mathbb{C}^2$$

pel cas de n graus de llibertat de espín. Si tenim, per exemple, $n = 2$, l'espai és de dimensió complexa 4 i una base, formada pels vectors propis dels operadors $\hat{S}_z$ corresponents a cada espín, és

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix},$$

$$\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix},$$

on hem emprat l'isomorfisme amb $\mathbb{C}^4$. Un estat qualsevol serà, en aquesta notació,

$$\begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \\ \gamma \\ \delta \end{pmatrix} \quad \alpha, \beta, \gamma, \delta \in \mathbb{C}, \quad |\alpha|^2 + |\beta|^2 + |\gamma|^2 + |\delta|^2 = 1.$$

Un fet cabdal a mecànica quàntica és que, quan considera estats que descriuen graus de llibertat de partícules diferents, com és per exemple l'espín de dues partícules que acabem de considerar, poden aparèixer estats que no es poden descriure com a producte tensorial de estats de cadascuna de les partícules. Aquests estats s'anomenen **estats entrellaçats** i són la causa de moltes de les aparents paradoxes de la mecànica quàntica, a més de jugar un paper fonamental en moltes aplicacions.

Per exemple, a $\mathbb{C}^2 \otimes \mathbb{C}^2$ l'estat

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(0, 1, -1, 0) = \frac{1}{\sqrt{2}}((0, 1, 0, 0) - (0, 0, 1, 0)) = \frac{1}{\sqrt{2}}((1, 0) \otimes (0, 1) - (0, 1) \otimes (1, 0))$$

⁶Si no hi ha graus de llibertat de espín es diu que les partícules tenen espín 0. A més de espín 0 i $1/2$, a la Natura hi ha partícules de espín $1, 3/2, 2, \dots$

no es pot escriure com

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

ja que no satisfà que el producte de la primera i quarta components sigui igual al de la segona i tercera.

En computació quàntica, un estat de $\mathbb{C}^2$ s'anomena un **qubit** (*quantum bit*), i s'utilitza la notació

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = |0\rangle, \quad \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = |1\rangle,$$

i llavors la base corresponent del producte tensorial $\mathbb{C}^2 \otimes \mathbb{C}^2$ és

$$\begin{aligned} |0\rangle \otimes |0\rangle &= |00\rangle = |0\rangle_2, \\ |0\rangle \otimes |1\rangle &= |01\rangle = |1\rangle_2, \\ |1\rangle \otimes |0\rangle &= |10\rangle = |2\rangle_2, \\ |1\rangle \otimes |1\rangle &= |11\rangle = |3\rangle_2, \end{aligned}$$

on en el darrer pas s'ha emprat la representació binària dels enters no negatius. El subíndex 2 és per indicar que estem a $\mathbb{C}^2 \otimes \mathbb{C}^2 = (\mathbb{C}^2)^{\otimes 2}$ i distingir, per exemple, l'estat $|01\rangle = |1\rangle_2$ de l'estat

$$|001\rangle = |1\rangle_3 \in \mathbb{C}^2 \otimes \mathbb{C}^2 \otimes \mathbb{C}^2 = (\mathbb{C}^2)^{\otimes 3}.$$

Físicament, un qubit es pot obtenir com un estat de espín d'un electró, d'un neutró o d'objectes massius més complicats, com ara àtoms, o també com l'estat de polarització d'un fotó.⁷

No tots els estats quàntics són purs. Aquells estats dels quals no disposem de la màxima informació quàntica s'anomenen **estats barreja**, i venen descrits mitjançant el que s'anomena *matriu densitat*. Una matriu densitat és un operador format per una combinació lineal de projectors amb pesos donats per probabilitats clàssiques. En el cas que sols hi hagi un projector, i per tant amb pes igual a 1, s'obté la matriu densitat d'un estat pur. A la Secció 4 en farem una breu exposició.

3.3 Observables

Postulat II. Els observables d'un sistema físic es representen mitjançant un operador lineal autoadjunt que actua en l'espai de Hilbert corresponent.

⁷Un fotó té espín 1, però degut a que té massa nul·la sols hi ha dos graus de llibertat implicats, en lloc dels tres que té una partícula massiva de espín 1.

A diferència del primer postulat, que estableix que qualsevol vector representa un possible estat, no tot operador autoadjunt té associat un observable.

Encara que nosaltres no entrarem en la teoria d'operadors, pròpia de l'anàlisi funcional, es pot demostrar que si l'operador autoadjunt és compacte⁸ llavors el seu espectre, el conjunt dels seus valors propis, és discret, i els valors propis tenen tots multiplicitat finita, amb excepció del valor propi $\lambda = 0$, que pot ser punt d'acumulació de l'espectre i pot tenir multiplicitat numerable.

Donat un observable A , amb operador autoadjunt compacte $\hat{A}$ que té espectre $\sigma(\hat{A})$, denotarem per $|a; \alpha\rangle$ els vectors amb valor propi a , a on $\alpha \in I(a)$ distingeix entre els diversos vectors propis en cas que el valor propi sigui degenerat.

Hom té les següents propietats, que constitueixen el teorema espectral per operadors autoadjunts compactes:

- Els valors propis $a \in \sigma(\hat{A})$ són reals.
- Vectors propis corresponents a valors propis diferents són ortogonals,

$$\langle a; \alpha | b; \beta \rangle = \delta_{a,b} \delta_{\alpha,\beta}, \quad (75)$$

on el $\delta_{\alpha,\beta}$ apareix perquè aquests vectors corresponen a valors propis d'un altre operador dins del CCOC.

- Per a qualsevol estat $|\psi\rangle$ de l'espai,

$$|\psi\rangle = \sum_{a \in \sigma(\hat{A})} \sum_{\alpha \in I(a)} \psi_{a\alpha} |a; \alpha\rangle \quad (76)$$

on

$$\psi_{a\alpha} = \langle a; \alpha | \psi \rangle. \quad (77)$$

- El projector sobre el subespai de valor propi a és

$$P_a = \sum_{\alpha \in I(a)} |a; \alpha\rangle \langle a; \alpha|. \quad (78)$$

Aquest operador és autoadjunt i, a més,

$$P_a P_b = \delta_{a,b} P_a. \quad (79)$$

- Els projectors P_a proporcionen una descomposició de la identitat,

$$\sum_{a \in \sigma(\hat{A})} P_a = \sum_{a \in \sigma(\hat{A})} \sum_{\alpha \in I(a)} |a; \alpha\rangle \langle a; \alpha| = \mathbb{I}. \quad (80)$$

⁸Un operador compacte és aquell tal que la imatge de qualsevol conjunt fitat té adherència compacte.

- L'operador $\hat{A}$ té la següent **representació espectral**

$$\hat{A} = \sum_{a \in \sigma(\hat{A})} a P_a = \sum_{a \in \sigma(\hat{A})} a \sum_{\alpha \in I(a)} |a; \alpha\rangle \langle a; \alpha|. \quad (81)$$

Per exemple, per veure (81), podem calcular, per a un estat qualsevol,

$$\begin{aligned} \left(\sum_{a \in \sigma(\hat{A})} a P_a \right) |\Psi\rangle &= \left(\sum_{a \in \sigma(\hat{A})} a \sum_{\alpha \in I(a)} |a; \alpha\rangle \langle a; \alpha| \right) |\Psi\rangle = \sum_{a \in \sigma(\hat{A})} \sum_{\alpha \in I(a)} a |a; \alpha\rangle \langle a; \alpha| \Psi\rangle \\ &= \sum_{a \in \sigma(\hat{A})} \sum_{\alpha \in I(a)} \hat{A} |a; \alpha\rangle \psi_{a\alpha} = \hat{A} \sum_{a \in \sigma(\hat{A})} \sum_{\alpha \in I(a)} \psi_{a\alpha} |a; \alpha\rangle = \hat{A} |\Psi\rangle. \end{aligned}$$

En termes dels operadors associats a un conjunt d'observables, la condició de tenir un CCOC es tradueix en tenir una base comuna a tots els operadors del conjunt, amb vectors identificats pels valors propis dels diferents operadors, de tal manera que no hi hagi dos vectors de la base que coincideixin en els valors propis per a tots els operadors del CCOC.

Considerem el següent exemple, que està adaptat de [5]. Si tenim dues partícules d'espín 1/2 i sols ens preocupem dels graus de llibertat d'espín, l'espai de Hilbert és $\mathbb{C}^2 \otimes \mathbb{C}^2$ i podem considerar com a base els quatre estats corresponents a vectors propis dels operadors $\hat{S}_z^{(1)}$ i $\hat{S}_z^{(2)}$. Emprant la notació $|0\rangle = |+\rangle$, $|1\rangle = |-\rangle$, que és més habitual en física⁹ per designar els qubits, i posant explícitament un superíndex per a distingir els dos electrons, aquests estats són

$$\begin{aligned} |+\rangle^{(1)} \otimes |+\rangle^{(2)} &= (1, 0, 0, 0), & |+\rangle^{(1)} \otimes |-\rangle^{(2)} &= (0, 1, 0, 0), \\ |-\rangle^{(1)} \otimes |+\rangle^{(2)} &= (0, 0, 1, 0), & |-\rangle^{(1)} \otimes |-\rangle^{(2)} &= (0, 0, 0, 1), \end{aligned}$$

on les expressions finals són les de $\mathbb{C}^4$. En aquest espai, l'actuació de $\hat{S}_z^{(1)}$ és via el producte tensorial d'operadors $\hat{S}_z^{(1)} \otimes \hat{I}^{(2)}$, que en termes de matrius és el producte de Kronecker de les matrius 2×2 corresponents,

$$\hat{S}_z^{(1)} \otimes \hat{I}^{(2)} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} & 0 \\ 0 & -\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix},$$

⁹Però no en computació quàntica, on $|\pm\rangle = 1/\sqrt{2}(|0\rangle \pm |1\rangle)$ són els estats propis de $\hat{S}_x$.

i hom pot comprovar que

$$\begin{aligned}\hat{S}_z^{(1)} \otimes \hat{I}^{(2)} |+\rangle^{(1)} \otimes |+\rangle^{(2)} &= \frac{\hbar}{2} |+\rangle^{(1)} \otimes |+\rangle^{(2)}, \\ \hat{S}_z^{(1)} \otimes \hat{I}^{(2)} |+\rangle^{(1)} \otimes |-\rangle^{(2)} &= \frac{\hbar}{2} |+\rangle^{(1)} \otimes |-\rangle^{(2)}, \\ \hat{S}_z^{(1)} \otimes \hat{I}^{(2)} |-\rangle^{(1)} \otimes |+\rangle^{(2)} &= -\frac{\hbar}{2} |-\rangle^{(1)} \otimes |+\rangle^{(2)}, \\ \hat{S}_z^{(1)} \otimes \hat{I}^{(2)} |-\rangle^{(1)} \otimes |-\rangle^{(2)} &= -\frac{\hbar}{2} |-\rangle^{(1)} \otimes |-\rangle^{(2)},\end{aligned}$$

tal com ha de ser. De la mateixa manera, l'operador $\hat{S}_z^{(2)}$ actua com

$$\hat{I}^{(1)} \otimes \hat{S}_z^{(2)} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Podem ara considerar l'operador que mesura la component en la direcció z de l'espín total del sistema, $S_z^{(1)} + S_z^{(2)}$, que en aquesta representació serà

$$\hat{S}_z = \hat{S}_z^{(1)} \otimes \hat{I}^{(2)} + \hat{I}^{(1)} \otimes \hat{S}_z^{(2)} = \begin{pmatrix} \hbar & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\hbar \end{pmatrix}.$$

Aquest operador té valors propis $\hbar, 0, 0, -\hbar$ i per tant el valor propi nul és degenerat. L'operador $\hat{S}_z$ tot sol no constitueix per tant un CCOC per al sistema d'espín dels dos electrons. Hem de buscar per tant un altre observable que sigui compatible amb aquest i que trenqui la degeneració. Ja sabem que els corresponents S_x i S_y no seran observables compatibles amb S_z , donades les regles de commutació dels operadors d'espín. Resulta que l'observable que sí que és compatible amb S_z és el que s'anomena l'espín total, o millor dit, el seu quadrat, donat per $S^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2$, amb operador associat

$$\begin{aligned}\hat{S}^2 &= \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2 \\ &= (\hat{S}_x^{(1)} \otimes \hat{I}^{(2)} + \hat{I}^{(1)} \otimes \hat{S}_x^{(2)})^2 + (\hat{S}_y^{(1)} \otimes \hat{I}^{(2)} + \hat{I}^{(1)} \otimes \hat{S}_y^{(2)})^2 + (\hat{S}_z^{(1)} \otimes \hat{I}^{(2)} + \hat{I}^{(1)} \otimes \hat{S}_z^{(2)})^2.\end{aligned}\tag{82}$$

Hom pot veure que

$$\hat{S}^2 = \hbar^2 \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}\tag{83}$$

que té valors propis $2\hbar^2$, amb multiplicitat 3, i 0. Els vectors propis normalitzats són, respectivament,

$$\begin{aligned} v_1 &= (1, 0, 0, 0), \quad S^2 = 2\hbar^2, \\ v_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(0, 1, 1, 0) = \frac{1}{\sqrt{2}}((0, 1, 0, 0) + (0, 0, 1, 0)), \quad S^2 = 2\hbar^2, \\ v_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(0, 1, -1, 0) = \frac{1}{\sqrt{2}}((0, 1, 0, 0) - (0, 0, 1, 0)), \quad S^2 = 0, \\ v_4 &= (0, 0, 0, 1), \quad S^2 = 2\hbar^2. \end{aligned}$$

Si ara ens fixem en S_z veiem que el vector v_1 té $S_z = \hbar$, mentre que v_4 té $S_z = -\hbar$. Per la seva banda, els vectors v_2 i v_3 tenen el mateix $S_z = 0$, que era el subespai invariant de $\hat{S}_z$ de dimensió 2, però aquest vectors tenen valors propis diferents de $\hat{S}^2$. Per tant hem pogut trencar la degeneració dels vectors propis de $\hat{S}_z$, i tenim el CCOC

$$\text{CCOC de dues partícules d'espín } 1/2 = \{S^2, S_z\}.$$

Podem llavors identificar els quatre vectors com

$$\begin{aligned} v_1 &= |S_z = \hbar, S^2 = 2\hbar^2\rangle, \quad v_2 = |S_z = 0, S^2 = 2\hbar^2\rangle, \\ v_3 &= |S_z = 0, S^2 = 0\rangle, \quad v_4 = |S_z = -\hbar, S^2 = 2\hbar^2\rangle. \end{aligned}$$

En física, però, s'acostuma a utilitzar la notació $|l, m\rangle$, on l indica que S^2 té valor $l(l+1)\hbar^2$ i m que S_z té valor $m\hbar$, posant a més primer el valor associat a S^2 :

$$v_1 = |1, 1\rangle, \quad v_2 = |1, 0\rangle, \quad v_3 = |0, 0\rangle, \quad v_4 = |1, -1\rangle.$$

Fixem-nos que per a un l donat, m agafa els valors enters entre $-l$ i $+l$. Això, juntament amb el fet que S^2 tingui valors de la forma $l(l+1)\hbar^2$, amb $l = 0, 1/2, 1, 3/2, 2, \dots$, forma part de la teoria general del moment angular en mecànica quàntica, que nosaltres no veurem però que podeu trobar, per exemple, a la Secció 2.5 de [5].

Els resultats obtinguts tenen la següent explicació intuïtiva. Quan combinem dues partícules de espín $1/2$, amb valors de $S_z = \pm\hbar/2$, es poden obtenir estats de espín $\hbar$ i de espín 0 . L'estat de espín 0 té projecció 0 en totes les direccions, mentre que els estats de espín $\hbar$ tenen tres possibles projeccions en una direcció donada, $\hbar$, 0 i $-\hbar$.

Tal com hem remarcat diverses vegades, els operadors associats als observables de posició i quantitat de moviment no tenen espectre discret i per tant no es poden fer encabir en aquest formalisme sinó que el marc dels espais de Hilbert s'ha d'ampliar per poder considerar distribucions. Això porta al formalisme dels espais de Hilbert equipats que ja hem esmentat. Nosaltres, però, no hi entrarem, i en els casos que calgui utilitzarem integrals sobre els valors propis sense donar més explicacions, sabent que les manipulacions i resultats corresponents es poden justificar rigorosament.

Així, si l'operador $\hat{A}$ té espectre continu, l'equivalent a (76) és

$$|\psi\rangle = \int_{\sigma(\hat{A})} da \sum_{\alpha \in I(a)} \psi_{a\alpha} |a; \alpha\rangle, \quad \psi_{a\alpha} = \langle a; \alpha | \psi \rangle,$$

on hem suposat que la possible degeneració dels valors propis d' $\hat{A}$ és discreta, mentre que (81) esdevé

$$\hat{A} = \int_{\sigma(\hat{A})} a P_a da.$$

Per exemple, si $\hat{A} = \hat{X}$, la representació espectral serà, suposant que X és un CCOC per al nostre sistema,

$$\hat{X} = \int_{-\infty}^{+\infty} y |y\rangle \langle y| dy,$$

que podem comprovar que dóna el resultat correcte, ja que

$$\hat{X}|\Psi\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} y |y\rangle \Psi(y) dy$$

i llavors

$$\langle x | \hat{X} | \Psi \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} y \langle x | y \rangle \Psi(y) dy = \int_{-\infty}^{+\infty} y \delta(y - x) \Psi(y) dy = x \Psi(x), \quad (84)$$

que recupera l'actuació de l'operador $\hat{X}$ en representació de posicions.

3.4 Resultats de mesures

Postulat III. Sigui un sistema que es troba en un estat descrit per $|\psi\rangle$. Si portem a terme la mesura de l'observable A en aquest sistema, el resultat sols pot ser un dels valors propis a de l'operador $\hat{A}$, i aquest és un procés aleatori. Si l'operador té descomposició espectral

$$\hat{A} = \sum_{a \in \sigma(\hat{A})} a P_a$$

llavors la probabilitat d'obtenir el valor $a \in \sigma(\hat{A})$ és

$$P(A = a; \psi) = ||P_a |\psi\rangle||^2.$$

Com que P_a és autoadjunt i idempotent, $P_a^2 = P_a$, la probabilitat d'obtenir a es pot re-escrivre com

$$P(A = a; \psi) = \langle P_a \psi | P_a \psi \rangle = \langle \psi | P_a^2 \psi \rangle = \langle \psi | P_a \psi \rangle = \langle \psi | P_a | \psi \rangle. \quad (85)$$

Emprant la forma explícita de P_a tenim llavors

$$P(A = a; \psi) = \langle \psi | \left(\sum_{\alpha \in I(a)} |a; \alpha\rangle \langle a; \alpha| \right) | \psi \rangle = \sum_{\alpha \in I(a)} \langle \psi | a; \alpha \rangle \langle a; \alpha | \psi \rangle = \sum_{\alpha \in I(a)} |\psi_{a\alpha}|^2, \quad (86)$$

que, per al cas de valor propi a_n no degenerat amb vector propi $|u_n\rangle$, recupera el resultat $P(A = a; \psi) = |\psi_n|^2$, amb $\psi_n = \langle u_n | \psi \rangle$.

El valor esperat d'un observable A en l'estat $|\psi\rangle$ és

$$\begin{aligned} \langle A \rangle_\psi &= \sum_{a \in \sigma \hat{A}} a P(A = a; \psi) = \sum_{a \in \sigma \hat{A}} a \langle \psi | P_a | \psi \rangle = \langle \psi | \sum_{a \in \sigma \hat{A}} a P_a | \psi \rangle \\ &= \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle, \end{aligned} \quad (87)$$

on en el darrer pas hem usat la representació espectral d' $\hat{A}$.

Si en lloc de calcular la probabilitat d'un valor específic volem la de que A prengui valors en un cert conjunt $\Delta \in \mathbb{R}$ tindrem

$$P(A \in \Delta; \psi) = \sum_{a \in \Delta \cap \sigma(\hat{A})} P(A = a; \psi) = \sum_{a \in \Delta \cap \sigma(\hat{A})} \langle \psi | P_a | \psi \rangle. \quad (88)$$

Per a operadors amb espectre continu utilitzarem integrals en lloc de sumes allà on calgui. Per exemple, si $A = X$, amb $\sigma(\hat{X}) = \mathbb{R}$ i $\Delta \subset \mathbb{R}$, tindrem

$$P_x |\Psi\rangle = |x\rangle \langle x | \Psi \rangle = |x\rangle \langle x | \Psi \rangle = \Psi(x) |x\rangle,$$

i llavors

$$P_\Delta |\Psi\rangle = \int_\Delta dx P_x |\Psi\rangle = \int_\Delta dx \Psi(x) |x\rangle.$$

Per tant

$$\begin{aligned} P(X \in \Delta; \Psi) &= \|P_\Delta |\Psi\rangle\|^2 = \langle P_\Delta \Psi | P_\Delta \Psi \rangle \\ &= \int_\Delta dx \int_\Delta dy \langle y | \Psi^*(y) \Psi(x) | x \rangle = \int_\Delta dx \int_\Delta dy \Psi^*(y) \Psi(x) \langle y | x \rangle \\ &= \int_\Delta dx \int_\Delta dy \Psi^*(y) \Psi(x) \delta(y - x) = \int_\Delta dx \Psi^*(x) \Psi(x) = \int_\Delta dx |\Psi(x)|^2, \end{aligned}$$

que proporciona la interpretació ja coneguda de la funció d'ona.

A l'igual que passava amb la discussió elemental, si tenim dos observables A i B les distribucions dels valors aleatoris que s'obtenen al mesurar els dos observables en un cert estat tenen desviacions típiques $\sigma_A(\psi)$ i $\sigma_B(\psi)$ el producte de les quals està fitada inferiorment pel principi d'incertesa de Heisenberg,

$$\sigma_A(\psi) \sigma_B(\psi) \geq \frac{1}{2} \left| \langle \psi | [\hat{A}, \hat{B}] | \psi \rangle \right|. \quad (89)$$

Excepte pel canvi de notació en el producte escalar, la demostració és la del Problema 23, i no la repetirem aquí. El Problema 38 discuteix la qüestió de com trobar estats que saturin la desigualtat.

3.5 Reducció de l'estat

Hem vist que els resultats que es poden obtenir al mesurar un observable són els valors propis de l'operador associat a ell. En molt casos la pròpia observació destrueix l'estat. Per exemple, si detectem un electró mitjançant un procediment que fa que sigui capturat per una certa molècula, està clar que el sistema resultant és totalment diferent del constituït per l'electró abans de la mesura, amb observables diferents, i en aquest sentit ha quedat destruït. En altres casos, però, és possible tenir un sistema amb els mateixos observables i per tant amb el mateix espai de Hilbert. Per exemple, podem mesurar el valor de $\hat{S}_z$ amb un experiment de Stern-Gerlach que farà que l'electró es desvii en un sentit o altre i segueixi sent l'electró amb el mateix CCOC. Podem alhora bloquejar els electrons que donen, per exemple, $S_z = -\hbar/2$, de manera que puguem estar segurs que els electrons que surten de l'aparell de Stern-Gerlach són els que han donat $S_z = +\hbar/2$. Direm que aquesta és una mesura *filtrant* per al valor $S_z = +\hbar/2$. En aquest segon cas la mecànica quàntica diu quin és l'estat del sistema en referència a l'observable mesurat.

Postulat IV. Si mesurem l'observable A en l'estat $|\psi\rangle$ de manera no destructiva, filtrant per al valor $a \in \sigma(\hat{A})$, l'estat del sistema pateix una reducció o col·lapse i esdevé

$$\frac{1}{\|P_a|\psi\rangle\|} P_a|\psi\rangle.$$

Per tant l'estat és projectat sobre el subespai corresponent al valor propi a . Com que aquesta projecció no conserva la norma, hem de dividir per la norma del resultat per seguir tenint un estat unitari.

Considerem, per exemple, la mesura no destructiva de l'espín d'una partícula d'espín 1. En aquest cas els possibles resultats de mesurar l'espín en una direcció qualsevol són $+\hbar$, 0 i $-\hbar$, que seran els valors propis de l'operador associat a aquest observable, que serà una matriu complexa 3×3 que no necessitem en aquesta discussió. Anomenant $|S_z, +1\rangle$, $|S_z, 0\rangle$ i $|S_z, -1\rangle$ els vector propis de l'operador que mesura l'espín en la direcció z , tindrem que un estat qualsevol, suposant que el CCOC està format sols per S_z , serà de la forma

$$|\psi\rangle = \alpha|S_z, +1\rangle + \beta|S_z, 0\rangle + \gamma|S_z, -1\rangle, \quad |\alpha|^2 + |\beta|^2 + |\gamma|^2 = 1.$$

Si ara efectuem una mesura filtrant per al valor $S_z = +\hbar$, tindrem

$$P_{+\hbar}|\psi\rangle = (|S_z, +1\rangle\langle S_z, +1|)|\psi\rangle = |S_z, +1\rangle\langle S_z, +1|\psi\rangle = \alpha|S_z, +1\rangle,$$

i l'estat resultant de la mesura serà

$$|\phi\rangle = \frac{P_{+\hbar}|\psi\rangle}{\|P_{+\hbar}|\psi\rangle\|} = \frac{\alpha}{|\alpha|}|S_z, +1\rangle.$$

Comentari sobre els estats barreja i els observables amb espectre continu.

En aquest mateix exemple que acabem de veure, si filtrem per a dos valors del resultat, per exemple per a $\pm\hbar$, el resultat és una barreja estadística clàssica dels estats purs $|S_z, +1\rangle$ i $|S_z, -1\rangle$ i no és un estat pur. Cada partícula que surt de l'aparell de mesura té un valor ben definit de S_z , amb probabilitats $|\alpha|^2/(|\alpha|^2 + |\gamma|^2)$ per a $S_z = +\hbar$ i $|\gamma|^2/(|\alpha|^2 + |\gamma|^2)$ per a $S_z = -\hbar$, i això és diferent del cas d'una partícula en l'estat pur (no normalitzat)

$$\frac{|\alpha|^2}{|\alpha|^2 + |\gamma|^2} |S_z, +1\rangle + \frac{|\gamma|^2}{|\alpha|^2 + |\gamma|^2} |S_z, -1\rangle$$

que és una superposició dels dos estats. Tal com hem esmentat, aquests estats barreja s'han de descriure mitjançant matrius de densitat.

Per al cas d'observables amb espectre continu, com que els estats propis no són funcions de L_2 no es pot dividir per la norma de l'estat. De fet, aquests estats propis són idealitzacions de la situació experimental on, per exemple, si diem que hem mesurat $X = x_0$ en realitat volem dir que X té un valor en l'interval $(x_0 - \epsilon, x_0 + \epsilon)$, amb $\epsilon > 0$ depenent de la precisió de l'aparell. Com que estem llavors filtrant per a valors en aquest obert i no per a un valor únic, anem a parar de nou als estats barreja.

3.6 Evolució temporal. Transformacions unitàries

Tot seguit presentarem l'equació de Schrödinger en la notació de Dirac i veurem algunes propietats de la solució i, en particular, el paper que els operadors unitaris juguen a la mecànica quàntica.

Postulat V. Entre dues mesures els estats purs segueixen sent purs, i evolucionen segons l'equació de Schrödinger

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

L'operador autoadjunt $\hat{H}$ és l'operador associat a l'observable energia (total) del sistema descrit per l'estat.

A diferència de la Regla 5 donada en la presentació elemental de la secció anterior, aquí tenim un estat qualsevol, que pot fer referència a qualsevol CCOC. Per exemple, si el nostre CCOC conté sols l'espín d'una partícula d'espín 1/2 i situem la nostra partícula en un camp magnètic constant i uniforme de magnitud B_0 en la direcció z , l'operador Hamiltonià és

$$\hat{H} = -\gamma B_0 \hat{S}_z$$

on γ és una constant que depèn de la partícula. L'equació de Schrödinger per a aquest sistema és llavors

$$i\hbar \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} a(t) \\ b(t) \end{pmatrix} = -\alpha B_0 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a(t) \\ b(t) \end{pmatrix}, \quad \alpha = \gamma \frac{\hbar}{2}. \quad (90)$$

Si el nostre CCOC és la posició d'una partícula de massa m en una dimensió, sotmesa a un potencial independent del temps, serà

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2m} + V(\hat{X})$$

i llavors

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle = \left(\frac{\hat{P}^2}{2m} + V(\hat{X}) \right) |\Psi(t)\rangle.$$

Si treballem en la representació de posicions $\hat{P} = -i\hbar\partial_x$, $\hat{X} = x$, $\langle x|\Psi(t)\rangle = \Psi(t, x)$. Actuant amb $\langle x|$, el membre de l'esquerra és

$$i\hbar \langle x| \frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle = i\hbar \frac{d}{dt} \langle x|\Psi(t)\rangle = i\hbar \frac{d}{dt} \Psi(t, x),$$

on hem emprat que els estats $|x\rangle$ són independents del temps. El membre de la dreta esdevé

$$\langle x| \left(\frac{\hat{P}^2}{2m} + V(\hat{X}) \right) |\Psi(t)\rangle$$

que, per definició, és l'actuació de $\hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2m} + V(\hat{X})$ en representació de posicions sobre $\Psi(t, x)$,

$$\hat{H}_x \Psi(t, x) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^2 + V(x) \right) \Psi(t, x),$$

i igualant les dues expressions recuperem l'equació de Schrödinger del tractament elemental.

La integració de l'equació de Schrödinger en un obert $|t - t_0| < \epsilon$ de t_0 a partir d'un estat inicial $|\psi(t_0)\rangle$ dóna lloc a

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle, \quad (91)$$

on $\hat{U}$ verifica la condició inicial

$$\hat{U}(t_0, t_0) = \mathbb{I}. \quad (92)$$

L'operador $\hat{U}$ s'anomena **operador d'evolució temporal** o **propagador**.

Substituint (91) a l'equació de Schrödinger s'obté

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

d'on en resulta la següent equació per a l'operador $\hat{U}$,

$$i\hbar \frac{d\hat{U}(t, t_0)}{dt} = \hat{H}(t) \hat{U}(t, t_0). \quad (93)$$

L'equació diferencial (93) juntament amb la condició inicial (92) és equivalent a l'equació integral

$$\hat{U}(t, t_0) = \mathbb{I} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' \hat{H}(t') \hat{U}(t', t_0). \quad (94)$$

De $|\psi(t_3)\rangle = \hat{U}(t_3, t_1)|\psi(t_1)\rangle$, $|\psi(t_3)\rangle = \hat{U}(t_3, t_2)|\psi(t_2)\rangle$, $|\psi(t_2)\rangle = \hat{U}(t_2, t_1)|\psi(t_1)\rangle$, es dedueix la llei de composició

$$\hat{U}(t_3, t_1) = \hat{U}(t_3, t_2) \hat{U}(t_2, t_1). \quad (95)$$

Posant llavors $t_3 = t_1 = t_0$, $t_2 = t$ s'obté

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

i per tant aquests operadors són invertibles, amb

$$\hat{U}^{-1}(t, t_0) = \hat{U}(t_0, t). \quad (96)$$

Com que l'equació de Schrödinger conserva la norma, haurà de ser també que

$$||\hat{U}(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle||^2 = |||\psi(t_0)\rangle||^2$$

és a dir, $\hat{U}$ és una isometria. En un espai de Hilbert tota isometria preserva el producte escalar, i per tant, donats dos estats $|\psi\rangle$ i $|\phi\rangle$ arbitraris,

$$\langle\phi|\psi\rangle = \langle\hat{U}(t, t_0)\phi|\hat{U}(t, t_0)\psi\rangle = \langle\phi|\hat{U}^\dagger(t, t_0)\hat{U}(t, t_0)\psi\rangle,$$

d'on deduïm que

$$\hat{U}^\dagger(t, t_0) \hat{U}(t, t_0) = \mathbb{I}, \quad (97)$$

i per tant que $\hat{U}$ és unitari

$$\hat{U}^\dagger(t, t_0) = \hat{U}^{-1}(t, t_0). \quad (98)$$

La solució de l'equació integral (94) pot fer-se mitjançant el procediment iteratiu de Neumann, i el resultat es pot expressar de manera compacta mitjançant l'operador d'ordenació temporal de Dyson (vegeu, per exemple, la Secció 1.4.5 de [5]), però en el cas que $\hat{H}$ sigui independent del temps hom pot anar directament a (93), que en ara és

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

i calcular-ne directament la solució,

$$\hat{U}(t, t_0) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}(t - t_0)\hat{H}\right) \hat{C}.$$

La constant d'integració $\hat{C}$ és, en aquest cas, un operador, i l'hem de posar al darrera perquè podria no commutar amb $\hat{H}$. Com que $\hat{U}(t_0, t_0) = \mathbb{I}$, resulta, però, que $\hat{C} = \mathbb{I}$ i

$$\hat{U}(t, t_0) = \exp \left(-\frac{i}{\hbar}(t - t_0)\hat{H} \right). \quad (99)$$

Hom té per tant que $\hat{U}(t, t_0)$ és, de fet, funció de $t - t_0$. Si denotem $\hat{U}(t, t_0) = \hat{U}(t - t_0)$, les diverses propietats del propagador s'escriuen, en aquest cas, com

$$\hat{U}(t_1 + t_2) = \hat{U}(t_1)\hat{U}(t_2), \quad (100)$$

$$\hat{U}(0) = \mathbb{I}, \quad (101)$$

$$\hat{U}^\dagger(t) = \hat{U}(-t) = \hat{U}^{-1}(t). \quad (102)$$

De la primera d'aquestes relacions es dedueix, a més, que

$$[\hat{U}(t_1), \hat{U}(t_2)] = 0. \quad (103)$$

Emprant (99) i (91), la solució de l'equació de Schrödinger per a aquest cas de $\hat{H}$ independent del temps serà

$$|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}(t-t_0)\hat{H}}|\psi(t_0)\rangle. \quad (104)$$

Si ara $|\Psi(t_0)\rangle$ satisfà l'equació de Schrödinger independent del temps amb valor propi E ,

$$\hat{H}|\Psi(t_0)\rangle = E|\Psi(t_0)\rangle, \quad (105)$$

tindrem que¹⁰

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

i vegem llavors que $|\psi(t)\rangle$ és un estat estacionari per a tot t ,

$$\hat{H}|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}(t-t_0)E}\hat{H}|\psi(t_0)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}(t-t_0)E}E|\psi(t_0)\rangle = E|\psi(t)\rangle. \quad (106)$$

Tornem ara al cas general i considerem un observable $A(t)$ qualsevol, que admetem que pugui variar en el temps. Sigui un estat qualsevol $|\psi(t)\rangle$ i calculem la derivada temporal del valor esperat de l'observable en aquest estat,

$$\langle A(t) \rangle_{\psi(t)} = \langle \psi(t) | \hat{A}(t) | \psi(t) \rangle.$$

Tindrem

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle A(t) \rangle_{\psi(t)} &= \left\langle \frac{d}{dt} \psi(t) \right| \hat{A}(t) | \psi(t) \rangle + \langle \psi(t) | \frac{d}{dt} \hat{A}(t) | \psi(t) \rangle + \langle \psi(t) | \hat{A}(t) \left| \frac{d}{dt} \psi(t) \right\rangle \\ &= \left\langle -\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t) \psi(t) \right| \hat{A}(t) | \psi(t) \rangle + \langle \psi(t) | \frac{d}{dt} \hat{A}(t) | \psi(t) \rangle + \langle \psi(t) | \hat{A}(t) \left| -\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t) \psi(t) \right\rangle \\ &= \frac{i}{\hbar} \langle \psi(t) | (\hat{H}(t) \hat{A}(t) - \hat{A}(t) \hat{H}(t)) | \psi(t) \rangle + \langle \psi(t) | \frac{d}{dt} \hat{A}(t) | \psi(t) \rangle. \end{aligned}$$

¹⁰Per veure-ho, expandiu l'exponencial en sèrie i vegeu que després d'actuar sobre l'estat es recupera l'exponencial amb $\hat{H} \rightarrow E$.

Per tant

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle A(t) \rangle_{\psi(t)} = \langle \psi(t) | [\hat{A}(t), \hat{H}(t)] | \psi(t) \rangle + i\hbar \langle \psi(t) | \frac{d}{dt} \hat{A}(t) | \psi(t) \rangle. \quad (107)$$

Aquest resultat, en el cas particular quan l'observable A és una variable de l'espai de fases clàssic, $A(t) = X_i$ o $A(t) = P_i$, es coneix com a **teorema de Ehrenfest**.

Direm que $A(t)$ és una **constant del moviment** si el seu valor esperat en qualsevol estat és constant. D'acord amb (107), això és equivalent a que

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{A}(t) + [\hat{A}(t), \hat{H}(t)] = 0. \quad (108)$$

Aquest resultat és l'equivalent quàntic del resultat clàssic que, si tenim una funció de l'espai de fases $A(q, p, t)$, la seva variació en el temps és $\frac{dA}{dt} = \frac{\partial A}{\partial t} + \{A, H\}$ i per tant que $\frac{dA}{dt} = 0$ si i sols si $\frac{\partial A}{\partial t} + \{A, H\} = 0$.

Si H és independent del temps, llavors és una constant del moviment en mecànica quàntica (i, òbviament, també en mecànica clàssica!), ja que $[\hat{H}, \hat{H}] = 0$.

Hem vist que la translació en el temps, és a dir, el procediment per obtenir l'estat en temps t a partir de l'estat en temps t_0 , ve donat per un operador unitari $\hat{U}(t, t_0)$, que en el cas de ser $\hat{H}$ independent del temps és, amb $t - t_0 = \tau$,

$$\hat{U}(t_0 + \tau, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar} \tau \hat{H}}.$$

També hem vist (Problema 16) que el generador de les translacions a l'espai és

$$\hat{U}_X(a) = e^{\frac{i}{\hbar} a \hat{P}}$$

on a és la distància. Aquest també és un operador unitari, ja que

$$\hat{U}_X^{-1}(a) = e^{-\frac{i}{\hbar} a \hat{P}} = e^{-\frac{i}{\hbar} a \hat{P}^\dagger} = \left(e^{\frac{i}{\hbar} a \hat{P}} \right)^\dagger = \hat{U}_X^\dagger(a).$$

Aquest és un fet general: en mecànica quàntica les transformacions entre estats (llevat del col·lapse de l'estat en fer una mesura) venen descrites per operadors unitaris, que són els que conserven la norma o, equivalentment, el producte escalar. Si $\hat{U}$ és unitari, $\hat{U}^\dagger \hat{U} = \mathbb{I}$, llavors

$$\langle \hat{U}\psi | \hat{U}\phi \rangle = \langle \psi | \hat{U}^\dagger \hat{U} \phi \rangle = \langle \psi | \phi \rangle.$$

En el cas de les transformacions associades al grup de Galileo, com ara les translacions en el temps o l'espai que hem vist, però també a les rotacions i als *boosts* Galileans, els operadors unitaris corresponents són exponencials que contenen la unitat imaginària, un factor $\pm 1/\hbar$, el paràmetre de la transformació i un operador autoadjunt. Aquest és, també, un fet general: l'exponencial imaginària d'un operador autoadjunt és un operador unitari. Podeu trobar més exemples d'operadors unitaris en el Capítol 2 de ([5]).

Problemes

31. Escriviu la relació de completesa per als operadors de espín $\hat{S}_x$ i $\hat{S}_y$, comproveu-les en cada cas. Verifiqueu també que els operadors de projecció que heu obtingut són realment projectors.
32. Obtingueu, partint de (69), la relació de completesa per als estats propis d'un operador autoadjunt qualsevol en representació de moments.
33. Deduïu, directament de (69), l'expansió d'una funció d'ona qualsevol en termes de les funcions d'ona pròpies d'un operador autoadjunt.

34. Demostreu que, en la representació de moments, l'operador $\hat{P}$ actua multiplicant per p ,

$$\hat{P}_p \hat{\Psi}(p) = p \hat{\Psi}(p),$$

emprant un mètode diferent del del text.

35. Demostreu que

$$\langle P \rangle_\Psi = \int_{-\infty}^{+\infty} p |\hat{\Psi}(p)|^2 dp,$$

on $\hat{\Psi}$ és la transformada de Fourier de Ψ . Això justifica anomenar $\hat{\Psi}$ **la funció d'ona a l'espai de moments**, perquè la funció de densitat associada és la que permet calcular mitjanes en l'espai de moments.

36. Demostreu que els projectors donats per (78) satisfan la relació (79). Calculeu el seu espectre i vegeu que són autoadjunts.
37. Considereu el sistema de dues partícules d'espín 1/2, amb el CCOC donat per $\{S_z^{(1)}, S_z^{(2)}\}$. Calculeu el projector sobre els estats amb $S_z^{(1)} = \hbar/2$. Sigui l'estat $|\psi\rangle = 1/\sqrt{2}(0, 1, -1, 0)$. Calculeu l'estat resultant de mesurar $S_z^{(1)}$, sabent que el resultat de la mesura és $+\hbar/2$.
38. Demostreu, repassant la demostració del Problema 23, que la condició per a que un estat $|\psi\rangle$ satori la desigualtat del principi d'incertesa de Heisenberg és que existeixi un $\lambda \in \mathbb{C}$ tal que $|\psi\rangle$ sigui un estat propi de $\hat{A} + i\lambda\hat{B}$. Apliqueu-ho al cas $A = X$, $B = P$ i recupereu les funcions d'ona Gaussians.
39. Calculeu la matriu associada a $\hat{S}^2$ per al sistema de dues partícules de espín 1/2, i també els seus vectors i valors propis.
40. Escriviu les representacions espectrals dels operadors $\hat{S}_z$ i $\hat{S}^2$ de dues partícules de espín 1/2, emprant la notació de vectors de $\mathbb{C}^4$.
41. Integreu (90) i comproveu que la norma de l'estat es manté constant en el temps. Repetiu el càlcul suposant que el camp magnètic uniforme varia en el temps.

42. Supposeu una partícula d'espín $1/2$ que es troba en $t = 0$ en l'estat de valor propi $-\hbar/2$ de $\hat{S}_y$. Calculeu l'estat en un instant de temps $t > 0$ qualsevol suposant que està sotmesa a un camp magnètic uniforme en la direcció y .

43. Demostreu que si $\hat{H}$ és independent del temps i $\psi(t)$ és un estat estacionari llavors

$$\frac{d}{dt} \langle A(t) \rangle_{\psi(t)} = \left\langle \frac{dA}{dt} \right\rangle_{\psi(t)}.$$

44. Escriviu (107) pels casos $A(t) = X$ i $A(t) = P$ per al Hamiltonià $H = \frac{1}{2m}P^2 + V(X)$, i interpreteu el resultat (teorema de Ehrenfest).

45. Considereu l'espai de Hilbert $\mathbb{C}^3$ i un observable A que té associat l'operador autoadjunt

$$\hat{A} = \begin{pmatrix} 0 & i & 0 \\ -i & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Sigui també l'estat $|\psi\rangle = 1/\sqrt{3}(1, 1, i)$.

- (a) Calculeu els vectors i valors propis d' $\hat{A}$, i escriviu la seva descomposició espectral, posant explícitament la forma dels projectors.
 - (b) Calculeu la probabilitat de que al mesurar A en l'estat $|\psi\rangle$ doni zero. Suposant que s'obtingui aquest valor, digueu quin és l'estat resultant de la mesura.
 - (c) Calculeu el valor esperat d' A en l'estat $|\psi\rangle$.
 - (d) Supposeu que el Hamiltonià del sistema és $\hat{H} = \alpha(\hat{A} + \sqrt{2}\mathbb{I})$, $\alpha > 0$. Calculeu els estats estacionaris del sistema.
 - (e) Calculeu l'estat $|\psi(t)\rangle$ que en $t = 0$ coincideix amb $|\psi\rangle$.
46. Sigui un sistema amb espai d'Hilbert $\mathbb{C}^3$ i amb Hamiltonià

$$\hat{H} = \frac{\alpha}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & i & 1 \\ -i & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

on $\alpha > 0$ és un paràmetre amb dimensions d'energia.

- (a) Calculeu els estats estacionaris del sistema i la seva evolució temporal.
- (b) Sigui A un observable amb operador

$$\hat{A} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 3 \end{pmatrix},$$

i sigui l'estat $|\psi\rangle = 1/3(1, 2, -2i)$. Calculeu la probabilitat de que al mesurar A en l'estat $|\psi\rangle$ s'obtingui el valor $A = 1$.

- (c) Calculeu la mateixa probabilitat de l'apartat anterior però ara fent la mesura sobre l'estat que s'obté en fer evolucionar $|\psi\rangle$ des de $t = 0$ fins a

$$t = \frac{\pi}{2} \frac{\hbar}{\alpha}.$$

4 Estats barreja: matriu de densitat

En aquesta secció veurem de manera molt ràpida el formalisme de la matriu de densitat per descriure els estats barreja. Podeu trobar una presentació elemental en l'Apèndix C de [5], i una de molt més completa a la Secció 2.7 de [4].

Com ja hem indicat, un estat pur descriu un sistema del que es disposa de la màxima informació possible. Quan aquest no és el cas tenim un estat barreja, pel qual hom coneix les probabilitats $p_1, p_2, \dots$ de que estigui en els estats purs $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, \dots$.

L'objecte matemàtic per descriure els estats barreja, i que generalitza el Postulat I per als estats purs, és la matriu (o operador) de densitat, que és un operador de la forma

$$\hat{\rho} = \sum_{\mu} |\psi_{\mu}\rangle p_{\mu} \langle \psi_{\mu}|, \quad (109)$$

on p_{μ} és la probabilitat de trobar el sistema en l'estat pur $|\psi_{\mu}\rangle$, i a on la suma pot ser finita, una sèrie infinita o, en el cas d'un continu d'estats, una integral. En qualsevol cas, i en aquest sentit generalitzat de la suma,

$$\sum_{\mu} p_{\mu} = 1. \quad (110)$$

Els estats $|\psi_{\mu}\rangle$ són arbitraris i no formen necessàriament un conjunt ortonormal.

Com que una matriu de densitat és una suma d'operadors de projecció $|\psi_{\mu}\rangle \langle \psi_{\mu}|$ amb pesos p_{μ} , és formalment un operador autoadjunt,

$$\hat{\rho}^{\dagger} = \hat{\rho}. \quad (111)$$

Donat un estat $|\Psi\rangle$ qualsevol hom té

$$\begin{aligned} ||\hat{\rho}|\Psi\rangle||^2 &= \sum_{\mu, \nu} p_{\mu} p_{\nu} \langle \Psi | \psi_{\mu} \rangle \langle \psi_{\mu} | \psi_{\nu} \rangle \langle \psi_{\nu} | \Psi \rangle = \sum_{\mu, \nu} \langle p_{\mu} \langle \psi_{\mu} | \Psi \rangle \psi_{\mu} | p_{\nu} \langle \psi_{\nu} | \Psi \rangle \psi_{\nu} \rangle \\ &\leq \sum_{\mu, \nu} ||p_{\mu} \langle \psi_{\mu} | \Psi \rangle \psi_{\mu}|| ||p_{\nu} \langle \psi_{\nu} | \Psi \rangle \psi_{\nu}|| = \sum_{\mu, \nu} p_{\mu} p_{\nu} |\langle \psi_{\mu} | \Psi \rangle| |\langle \psi_{\nu} | \Psi \rangle|, \end{aligned} \quad (112)$$

on hem utilitzat Cauchy-Schwarz i la normalització dels estats $|\psi_{\mu}\rangle$. Separant les dues sumes que apareixen a (112) tenim

$$||\hat{\rho}|\Psi\rangle||^2 \leq \left(\sum_{\mu} p_{\mu} |\langle \psi_{\mu} | \Psi \rangle| \right)^2 \leq \sum_{\mu} p_{\mu}^2 |\langle \psi_{\mu} | \Psi \rangle|^2 \leq \sum_{\mu} p_{\mu} |\langle \psi_{\mu} | \Psi \rangle|^2 = \langle \Psi | \hat{\rho} | \Psi \rangle, \quad (113)$$

on hem utilitzat primer que tots els termes creuats del quadrat de la suma són positius i després que $0 \leq p_{\mu} \leq 1$. Com que

$$||\hat{\rho}|\Psi\rangle||^2 = \langle \hat{\rho} \Psi | \hat{\rho} \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{\rho}^{\dagger} \hat{\rho} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{\rho}^2 | \Psi \rangle \quad (114)$$

arribem a que

$$\hat{\rho}^2 \leq \hat{\rho}, \quad (115)$$

d'on, a més, degut a que $\hat{\rho}^2 = \hat{\rho}^\dagger \hat{\rho}$ és un operador no negatiu,

$$\hat{\rho} \geq 0. \quad (116)$$

Sigui $\{|\phi_i\rangle\}$ la base de vectors propis de l'operador autoadjunt $\hat{\rho}$. Tenim llavors que

$$\begin{aligned} \text{tr}(\hat{\rho}) &= \sum_i \langle \phi_i | \hat{\rho} | \phi_i \rangle = \sum_i \sum_\mu \langle \phi_i | \psi_\mu \rangle p_\mu \langle \psi_\mu | \phi_i \rangle \\ &= \sum_\mu p_\mu \sum_i |\langle \psi_\mu | \phi_i \rangle|^2 = \sum_\mu p_\mu \cdot 1 = \sum_\mu p_\mu = 1. \end{aligned} \quad (117)$$

Cal fer notar que els rangs de les sumes en $i, j, \dots$ corresponents als elements de la base i els de les sumes en $\mu, \nu, \dots$ de les probabilitats i estats que apareixen en la definició de $\hat{\rho}$ són, en general, diferents.

Deixant de banda els possibles problemes de convergència de les sumes infinites, les propietats (111), (116) i (117), és a dir, operador autoadjunt, semidefinit positiu i de traça igual a 1, són propietats que fan que un operador $\hat{\rho}$ en un espai de Hilbert sigui una matriu de densitat i descrigui per tant un estat barreja.

Si denotem per ρ_i els valors propis de ρ , s'haurà de verificar que $\rho_i \geq 0$ i $\sum_i \rho_i = 1$, de manera que $\rho_i \leq 1$ i $\sum_i \rho_i^2 \leq 1$. Per tant

$$\text{tr}(\hat{\rho}^2) = \sum_i \rho_i^2 \leq 1. \quad (118)$$

De fet, el valor igual a 1 sols pot assolir-se si els ρ_i són tots nuls excepte un, i en aquest cas $\hat{\rho}$ té una representació espectral

$$\hat{\rho} = |\phi\rangle\langle\phi|, \quad (119)$$

amb $|\phi\rangle$ l'estat propi amb valor propi 1. Veiem així que, en aquest cas, l'estat barreja és, de fet, l'estat pur $|\phi\rangle$, i la matriu de densitat és un operador de rang 1. Els estats purs es poden, per tant, tractar també amb el formalisme dels estats barreja.

Suposem que tenim un observable qualsevol A , amb base ortonormal corresponent $\{|\varphi_i\rangle\}$. Els elements de matriu de l'operador $\hat{\rho}$ en aquesta base són

$$p_{ij} = \langle \varphi_i | \hat{\rho} | \varphi_j \rangle = \langle \varphi_i | \sum_\mu |\psi_\mu\rangle p_\mu \langle \psi_\mu | | \varphi_j \rangle = \sum_\mu p_\mu \langle \varphi_i | \psi_\mu \rangle \langle \psi_\mu | \varphi_j \rangle. \quad (120)$$

Les quantitats reals

$$p_{ii} = \sum_\mu p_\mu |\langle \psi_\mu | \phi_i \rangle|^2 > 0 \quad (121)$$

s'anomenen les *poblacions* de l'estat barreja en l'observable A , mentre que les quantitats, en general complexes, p_{ij} , $i \neq j$, són les *coherències*.

La descomposició d'un estat barreja en termes de combinacions de projectors no és única. Sigui per exemple un aparell que prepara partícules d'espín $\hbar/2$ en estats amb $S_x = \hbar/2$ i $S_z = \hbar/2$, és a dir,

$$|\psi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad |\psi_2\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix},$$

en proporcions $p_1 = 24/31$ i $p_2 = 7/31$, respectivament. La matriu densitat d'aquest estat barreja és

$$\hat{\rho} = \frac{24}{31} \cdot \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \end{pmatrix} + \frac{7}{31} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{31} \begin{pmatrix} 19 & 12 \\ 12 & 12 \end{pmatrix}. \quad (122)$$

Els valors i vectors propis normalitzats d'aquesta matriu són

$$\begin{aligned} \rho_1 &= \frac{28}{31}, & |\phi_1\rangle &= \begin{pmatrix} 4/5 \\ 3/5 \end{pmatrix}, \\ \rho_2 &= \frac{3}{31}, & |\phi_2\rangle &= \begin{pmatrix} -3/5 \\ 4/5 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (123)$$

Emprant la descomposició espectral de $\hat{\rho}$, també podem escriure l'estat barreja com a

$$\hat{\rho} = \frac{28}{31} \begin{pmatrix} 4/5 \\ 3/5 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 4/5 & 3/5 \end{pmatrix} + \frac{3}{31} \begin{pmatrix} -3/5 \\ 4/5 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -3/5 & 4/5 \end{pmatrix}, \quad (124)$$

que no té, però, la interpretació física en termes dels estats preparats pel dispositiu original, estats aquests que no eren ortogonals.

Anem ara a generalitzar el Postulat III, que fa referència a les probabilitats d'obtenir un cert valor quan es mesura un observable (el Postulat II, que tracte dels observables, no s'ha de canviar per poder descriure els estats barreja). Per la mateixa interpretació de la matriu de densitat, la probabilitat de que al fer una mesura de l'observable A sobre un sistema descrit per la matriu de densitat $\hat{\rho}$ doni $a \in \sigma(\hat{A})$ serà la suma de probabilitats de que doni aquest valor per a cada estat pur amb pesos donats per les probabilitats clàssiques de la barreja,

$$P(A = a, \hat{\rho}) = \sum_{\mu} P(A = a, \psi_{\mu}) = \sum_{\mu} p_{\mu} \|P_a |\psi_{\mu}\rangle\|^2, \quad (125)$$

on P_a és el projector sobre el subespai de valor propi a de l'operador $\hat{A}$. Hom pot veure que, tal com ha de ser,

$$\sum_{a \in \sigma(\hat{A})} P(A = a, \hat{\rho}) = 1. \quad (126)$$

El valor esperat d'un observable A amb operador autoadjunt $\hat{A}$ per a un estat descrit per la matriu de densitat $\hat{\rho} = \sum_{\mu} p_{\mu} |\psi_{\mu}\rangle \langle \psi_{\mu}|$ serà la combinació dels valors esperats en els estats $|\psi_{\mu}\rangle$ amb els pesos clàssics p_{μ} :

$$\langle A \rangle_{\hat{\rho}} = \sum_{\mu} p_{\mu} \langle A \rangle_{\psi_{\mu}} = \sum_{\mu} p_{\mu} \langle \psi_{\mu} | \hat{A} | \psi_{\mu} \rangle. \quad (127)$$

Si escollim una base ortogonal qualsevol $\{|\phi_l\rangle\}$, tindrem

$$\begin{aligned} \text{tr}(\hat{\rho}\hat{A}) &= \sum_l \langle \phi_l | \hat{\rho}\hat{A} | \phi_l \rangle = \sum_l \langle \phi_l | \sum_{\mu} p_{\mu} |\psi_{\mu}\rangle \langle \psi_{\mu}| \hat{A} | \phi_l \rangle \\ &= \sum_{\mu} p_{\mu} \langle \psi_{\mu} | \hat{A} \sum_l |\phi_l\rangle \langle \phi_l| | \psi_{\mu} \rangle = \sum_{\mu} p_{\mu} \langle \psi_{\mu} | \hat{A} | \psi_{\mu} \rangle, \end{aligned} \quad (128)$$

on hem emprat que la base $\{|\phi_l\rangle\}$ proporciona una resolució de la identitat, $\sum_l |\phi_l\rangle \langle \phi_l| = \mathbb{I}$. Per tant

$$\langle A \rangle_{\hat{\rho}} = \text{tr}(\hat{\rho}\hat{A}). \quad (129)$$

Anem ara a discutir en quin estat queda un estat barreja descrit per la matriu de densitat $\hat{\rho}$ quan es porta a terme la mesura d'un observable A .

Suposem que la mesura d' A dóna el valor propi a , i que el subespai corresponent a aquest valor propi té dimensió 1, de manera que el projector corresponent és $P_a = |a\rangle \langle a|$. L'estat resultant serà llavors l'estat pur $|a\rangle$, que, en termes de matrius de densitat, és

$$\hat{\rho}_{A,a} = |a\rangle \langle a| = P_a. \quad (130)$$

Hom pot re-escriure això d'una manera lleugerament més complicada que permet la generalització posterior,

$$\hat{\rho}_{A,a} = \frac{P_a \hat{\rho} P_a}{\text{tr}(P_a \hat{\rho} P_a)} = \frac{P_a \hat{\rho} P_a}{\text{tr}(\hat{\rho} P_a)}, \quad (131)$$

on a la darrera expressió hem utilitzat la propietat cíclica de la traça i $P_a^2 = P_a$. Malgrat la seva aparent complexitat, (131) és igual a $|a\rangle \langle a|$ i no depèn en absolut de l'estat barreja. Aquest és, de fet, un cas més senzill que el Postulat IV pels estats purs, a on considerem que P_a no és necessàriament un projector de rang 1. Si el subespai de valor propi a té dimensió més gran que 1, el resultat de mesurar A sobre ρ dóna, en general, un estat barreja que depèn de com l'aparell de mesura afecti als observables que formen, juntament amb A , un CCOC. Podeu consultar la Secció 2.8 de [4] per a més detalls.

Ens queda finalment presentar l'equivalent del Postulat V pels estats barreja. Donat que la matriu de densitat està escrita en termes d'estats purs de l'espai de Hilbert, la seva evolució en el temps quedarà determinada per la d'aquests, i és fàcil demostrar que

$$i\hbar \frac{d\hat{\rho}(t)}{dt} = [\hat{H}(t), \hat{\rho}(t)]. \quad (132)$$

Problemes

47. Demostreu (126).

48. Demostreu (131).

49. Demostreu (132) i que, en termes del propagador $\hat{U}$,

$$\hat{\rho}(t) = \hat{U}(t, t_0)\hat{\rho}(t_0)\hat{U}^\dagger(t, t_0).$$

50. Suposem que tenim tres observables A , B i C sobre un mateix espai d'Hilbert, amb espectres discrets i no degenerats. Preparem el sistema en un estat $|a_0\rangle$ propi d' $\hat{A}$. Calculeu, suposant que entre les mesures l'estat roman invariant,

- (a) La probabilitat de que la mesura de C doni c_i si prèviament s'ha fet una mesura de B que filtre per al valor b_j , és a dir que fa que l'estat passi a l'estat pur $|b_j\rangle$.
- (b) La probabilitat de que la mesura de C doni c_i si prèviament s'ha fet una mesura ideal de B que no filtre per a cap valor dels resultats. Com és l'estat que s'obté després de mesurar B ? Aquí *ideal* vol dir que l'aparell que mesura B tracte per igual tots els possibles resultats.
- (c) La probabilitat de que la mesura de C doni c_i si no es mesura B . És aquesta probabilitat igual a la del cas anterior?

Podeu pensar un sistema senzill que implementi aquestes situacions?

51. Sigui ρ una matriu de densitat en un espai de Hilbert de dimensió N . Demostreu que l'entropia de von Neumann

$$S(\hat{\rho}) = -\text{tr}(\hat{\rho} \log \hat{\rho})$$

està fitada per $\log N$, i demostreu que hi ha un únic estat que satura aquesta fita.

52. Una matriu hermítica qualsevol en un espai de Hilbert 2-dimensional $\mathcal{H}$ es pot escriure com

$$M = a\mathbb{I} + \vec{b} \cdot \vec{\sigma},$$

on σ_i , $i = 1, 2, 3$, són les matrius de Pauli, $a \in \mathbb{R}$ i $\vec{b} \in \mathbb{R}^3$.

- (a) Quines condicions s'han d'imposar sobre a i $\vec{b}$ per a que M sigui una matriu de densitat? I per a que, a més, tingui rang igual a 1?
- (b) Sigui un estat pur $|\Psi\rangle \in \mathcal{H}$. Calculeu a i $\vec{b}$ per a la matriu densitat de rang 1 donada per $\hat{\rho} = |\Psi\rangle\langle\Psi|$.

5 Quatre algorismes quàntics

Veurem tot seguit quatre algorismes quàntics que il·lustren els conceptes bàsics de mesura, superposició i entrelligament de la mecànica quàntica. En tots els casos l'espai d'Hilbert és un $(\mathbb{C}^2)^{\otimes n}$, i els operadors són per tant sempre matrius complexes amb les dimensions que pertorquin. Els tres primers són els algorismes de computació quàntica més simples (algorisme de Deutsch, algorisme de codificació super-densa i algorisme de teleportació), mentre que el quart és l'algorisme de detecció de bombes d'Elitzur-Vaidman.

5.1 L'algorisme de Deutsch

Sigui f una funció del conjunt $\{0, 1\}$ en sí mateix. No coneixem l'expressió explícita de la funció però sí que tenim una caixa negra que ens l'avalua. El problema que volem resoldre és esbrinar si la funció és injectiva o no.

Clàssicament, per solucionar aquest problema haurem d'utilitzar la caixa negra dues vegades per a calcular $f(0)$ i $f(1)$ i veure si dona el mateix o no. L'algorisme de Deutsch (1985) permet utilitzar la caixa una única vegada sobre un estat quàntic format per dos qubits.

L'espai d'Hilbert és $\mathbb{C}^2 \otimes \mathbb{C}^2$, i si això representa la projecció dels espins de dues partícules d'espín $1/2$ en la direcció z , l'observable d'aquests dos espins tindrà operador associat donat per $\hat{S}_z^{(1)} \otimes \hat{S}_z^{(2)}$ (això és diferent de la projecció de l'espín total en la direcció z , $\hat{S}_z$).

Representarem per $|0\rangle$ i $|1\rangle$ els estats amb valor propi $+\hbar/2$ i $-\hbar/2$ de cadascun dels operadors, i la partícula a la que corresponen quedarà clara segons la posició en el producte tensorial. En el producte tensorial d'estats suprimirem el $\otimes$; per exemple, escriurem $|0\rangle|1\rangle$ en lloc de $|0\rangle \otimes |1\rangle$.

L'algorisme de Deutsch utilitza dues transformacions unitàries. Una d'elles, que és omnipresent a computació quàntica, és

$$H = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix},$$

que actua a l'espai de cada partícula i que, de fet, representa el canvi de base a la de vectors propis de $\hat{S}_x$. La matriu donada actua sobre la representació dels estats a $\mathbb{C}^2$,

$$|0\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |1\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix},$$

de manera que

$$\begin{aligned} H|0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle + |1\rangle) = |+\rangle, \\ H|1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle - |1\rangle) = |-\rangle, \end{aligned}$$

on hem introduït la notació $|\pm\rangle$ per designar els vectors propis de $\hat{S}_x$. Aquesta transformació verifica, a més, que $H^2 = \mathbb{I}$.

L'altra transformació és U_f , definida per

$$U_f|x\rangle|y\rangle = |x\rangle|y \oplus f(x)\rangle,$$

on $\oplus$ és la suma a $\mathbb{Z}_2$. Sobre els elements de la base,

$$\begin{aligned} U_f|0\rangle|0\rangle &= |0\rangle|f(0)\rangle, \\ U_f|0\rangle|1\rangle &= |0\rangle|1 \oplus f(0)\rangle, \\ U_f|1\rangle|0\rangle &= |1\rangle|f(1)\rangle, \\ U_f|1\rangle|1\rangle &= |1\rangle|1 \oplus f(1)\rangle. \end{aligned}$$

L'algorisme comença amb el sistema en l'estat inicial $|\psi_0\rangle = |0\rangle|1\rangle$, i després li aplica successivament les transformacions $H \otimes H$, U_f i $H \otimes \mathbb{I}$. La mesura de l'estat final del primer qubit respon llavors a la pregunta de si $f(0) = f(1)$ o no.

El primer pas proporciona

$$\begin{aligned} |\psi_1\rangle &= H \otimes H|\phi_0\rangle = H|0\rangle H|1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle + |1\rangle)\frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle - |1\rangle) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}|0\rangle\frac{|0\rangle - |1\rangle}{\sqrt{2}} + \frac{1}{\sqrt{2}}|1\rangle\frac{|0\rangle - |1\rangle}{\sqrt{2}}. \end{aligned}$$

En el següent pas hem de calcular termes de la forma

$$U_f\frac{1}{\sqrt{2}}|x\rangle\frac{|0\rangle - |1\rangle}{\sqrt{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}}|x\rangle(|f(x)\rangle - |1 \oplus f(x)\rangle),$$

on hem utilitzat que $U_f|x\rangle|0\rangle = |x\rangle|f(x)\rangle$ i $U_f|x\rangle|1\rangle = |x\rangle|1 \oplus f(x)\rangle$. A més

$$|f(x)\rangle - |1 \oplus f(x)\rangle = \begin{cases} |0\rangle - |1\rangle & \text{si } f(x) = 0, \\ |1\rangle - |0\rangle & \text{si } f(x) = 1, \end{cases} = (-1)^{f(x)}(|0\rangle - |1\rangle).$$

L'estat que s'obté en el segon pas és per tant

$$\begin{aligned} |\psi_2\rangle &= U_f|\psi_1\rangle = \frac{|0\rangle}{\sqrt{2}}(-1)^{f(0)}\frac{|0\rangle - |1\rangle}{\sqrt{2}} + \frac{|1\rangle}{\sqrt{2}}(-1)^{f(1)}\frac{|0\rangle - |1\rangle}{\sqrt{2}} \\ &= \begin{cases} \pm \frac{|0\rangle + |1\rangle}{\sqrt{2}}\frac{|0\rangle - |1\rangle}{\sqrt{2}} & \text{si } f(0) = f(1), \\ \pm \frac{|0\rangle - |1\rangle}{\sqrt{2}}\frac{|0\rangle - |1\rangle}{\sqrt{2}} & \text{si } f(0) \neq f(1), \end{cases} \end{aligned}$$

on el $\pm$ depèn del valor de $f(0)$ i $f(1)$, però no de si son iguals o no. El tercer i darrer pas en la transformació de l'estat és, emprant que $H^2 = \mathbb{I}$,

$$\begin{aligned} |\psi_3\rangle &= H \otimes \mathbb{I} |\psi_2\rangle \\ &= \begin{cases} \pm |0\rangle \frac{|0\rangle - |1\rangle}{\sqrt{2}} & \text{si } f(0) = f(1), \\ \pm |1\rangle \frac{|0\rangle - |1\rangle}{\sqrt{2}} & \text{si } f(0) \neq f(1), \end{cases} \\ &= \pm |f(0) \oplus f(1)\rangle \frac{|0\rangle - |1\rangle}{\sqrt{2}}. \end{aligned}$$

Arribats a aquest punt es mesura el primer qubit de $|\psi_3\rangle$, que està en l'estat propi $|f(0) \oplus f(1)\rangle$ de $\hat{S}_z^{(1)}$, i per tant la mesura dóna, físicament, $+\hbar/2$ si $f(0) \oplus f(1) = 0$ i $-\hbar/2$ si $f(0) \oplus f(1) = 1$. Com que el primer cas correspon a $f(0) = f(1)$ i el segon a $f(0) \neq f(1)$, aquesta mesura respon a la nostra pregunta.

Aquest és l'algorisme, però s'han de fer alguns comentaris:

- Físicament, les transformacions unitàries implicades es fan, per exemple, actuant amb camps magnètics sobre el sistema (generalment camps magnètics creats amb làsers), i es deixa que el sistema evolucioni via l'equació de Schrödinger fins que assoleix l'estat desitjat donat per la transformació.
- Encara que tota l'estona ens estem referint a l'espín, es pot utilitzar qualsevol sistema amb un observable que tingui dos estats propis, ja que en aquest cas l'espai de Hilbert associat seguirà sent $\mathbb{C}^2$. Hom pot, per exemple, considerar un pou de potencial finit que tingui dos estats lligats i utilitzar l'energia com a observable. En aquest cas es pot, a més, generalitzar els algorismes quàntics pel cas que el sistema tingui més de dos estats lligats, de manera que l'espai de Hilbert d'una partícula sigui $\mathbb{C}^n$, $n \geq 3$.
- El punt fonamental de l'algorisme és la superposició d'estats del pas 2. U_f actua sobre la suma d'estats que apareix a $|\psi_1\rangle$, i això fa aparèixer el valor de $f(0)$ i de $f(1)$. La resta de l'algorisme és com extreure la informació que volem d'aquest estat resultant de l'acció de U_f . El dispositiu físic que implementa U_f és cec al fet que nosaltres li passem un estat que és suma de dos. Ell tant sols veu un estat i li aplica la transformació una única vegada, no una vegada per a cada estat de la suma. Aquest és potser el punt més difícil d'entendre, i s'ha de completar amb l'observació que, clàssicament, no existeixen superposicions d'estats.
- Val la pena insistir en que l'aparell físic que implementa l'algorisme rep un parell de partícules i actua físicament sobre elles, i això és diferent de simular l'algorisme en un ordinador clàssic. El sistema físic pot ser qualsevol que manipuli partícules que tenen un estat quàntic descrit per $\mathbb{C}^2$.

- El tercer pas és important per obtenir un resultat que ens serveixi. Si mesurem S_z del primer qubit en l'estat $|\psi_2\rangle$, tant si estem en el cas $f(0) = f(1)$ com en el $f(0) \neq f(1)$,¹¹ com que l'estat és $1/\sqrt{2}(|0\rangle \pm |1\rangle)$, el resultat serà aleatòriament un dels dos valors $\pm\hbar/2$, amb la mateixa probabilitat.
- La generalització de l'algorisme de Deutsch és l'algorisme de Deutsch-Josza (1992), on la funció és $f : \{0, 1\}^n \rightarrow \{0, 1\}$ i de la qual es sap que és constant o balancejada (la meitat dels valors són zero i l'altra meitat són 1), i es vol decidir entre els dos casos (per $n = 1$ això és equivalent a decidir si és injectiva). Clàssicament això requereix, en el pitjor dels casos, avaluar la funció $2^{n-1} + 1$ vegades, ja que hi ha 2^n punts i pot ser que arribats a la meitat d'ells tots hagin donat el mateix valor. L'algorisme de Deutsch-Josza aconsegueix, de nou, respondre la pregunta avaluant una certa transformació unitària U_f sobre un únic estat.

5.2 L'algorisme de codificació super-densa

L'algorisme de codificació super-densa permet enviar dos bits clàssics utilitzant un únic qubit.

L'Antoni i la Berta volen tenir un mètode per enviar-se un parell de bits $a, b \in \{0, 1\}$ quan es separin, però volen fer-ho enviant un únic qubit.

Per fer-ho preparen un parell de qubits tots dos en l'estat $|0\rangle$, al qual apliquen unes transformacions inicials i després la Berta marxa amb el segon qubit. Tot seguit l'Antoni aplica al seu qubit unes transformacions que depenen dels bits clàssics que vulgui enviar i envia el seu qubit a la Berta, que ara té els dos. Aquesta fa dues transformacions unitàries més sobre el sistema i, quan el mesura, obté els valors a, b .

Les transformacions unitàries que s'utilitzen són, a més d' H ,

$$\begin{aligned} X &= \sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \\ Y &= \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \\ Z &= \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \\ CNOT &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

La darrera transformació, que és un NOT controlat, actua a $\mathbb{C}^2 \otimes \mathbb{C}^2$, i inverteix el segon qubit en funció del valor del primer qubit (de fet és un cas particular de U_f de l'algorisme de

¹¹ Això és determinista; estem en un dels dos casos però no sabem quin.

Deutsch en el cas que $f(0) = 0$, $f(1) = 1$). En la notació $|a\rangle|b\rangle = |ab\rangle$,

$$CNOT|00\rangle = |00\rangle, CNOT|01\rangle = |01\rangle, CNOT|10\rangle = |11\rangle, CNOT|11\rangle = |10\rangle.$$

Els passos són els següents.

1. L'Antoni i la Berta preparen l'estat $|\Psi_0\rangle = |0\rangle|0\rangle = |00\rangle$ i li apliquen $H \otimes \mathbb{I}$, de manera que obtenen

$$|\Psi_1\rangle = H \otimes \mathbb{I}|0\rangle|0\rangle = |+\rangle|0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|00\rangle + |10\rangle).$$

L'estat resultant és un estat entrellaçat.

2. Tot seguit transformen $|\Psi_1\rangle$ amb un $CNOT$:

$$|\Psi_2\rangle = CNOT|\Psi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|00\rangle + |11\rangle).$$

3. La Berta marxa amb el seu qubit. Aquest és el punt experimentalment més complicat. Els dos qubits estan representats per dos sistemes físics diferents, i per tant es poden separar i enviar-ne un d'ells on sigui, però això s'ha de fer garantint que no s'altera el valor del qubit.
4. Amb el qubit que s'ha quedat, l'Antoni fa les transformacions $Z^a X^b$ i s'obté un estat $|\Psi_3\rangle$, que descriu l'estat entrellaçat dels dos qubits, el que té l'Antoni i el que té la Berta. Concretament,

$$a = 0, b = 0, \quad |\Psi_3\rangle = Z^0 X^0 |\Psi_2\rangle = \mathbb{I} |\Psi_2\rangle = |\Psi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|00\rangle + |11\rangle).$$

$$a = 1, b = 0, \quad |\Psi_3\rangle = Z^1 X^0 |\Psi_2\rangle = Z |\Psi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|00\rangle - |11\rangle).$$

$$a = 0, b = 1, \quad |\Psi_3\rangle = Z^0 X^1 |\Psi_2\rangle = X |\Psi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|10\rangle + |01\rangle).$$

$$a = 1, b = 1, \quad |\Psi_3\rangle = Z^1 X^1 |\Psi_2\rangle = ZX |\Psi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(-|10\rangle + |01\rangle).$$

5. L'Antoni envia el seu qubit a la Berta. De nou, això s'ha de fer garantint que el qubit no canviï d'estat. Ara la Berta té els dos qubits, descrits per l'estat $|\Psi_3\rangle$, i ha d'intentar recuperar a i b . Ha de quedar clar que sols s'ha enviat el primer qubit; el segon qubit ja el tenia la Berta abans de començar a enviar informació sobre els bits a i b , i el seu estat era independent dels valors d' a i b .

6. La Berta aplica ara un $CNOT$ al seu sistema de dos qubits. Ella no sap quin estat té, però en funció del que tingui obté un estat $|\Psi_4\rangle$ donat per

$$\begin{aligned} CNOT \frac{1}{\sqrt{2}} (|00\rangle + |11\rangle) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|00\rangle + |10\rangle) = |+\rangle|0\rangle. \\ CNOT \frac{1}{\sqrt{2}} (|00\rangle - |11\rangle) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|00\rangle - |10\rangle) = |-\rangle|0\rangle \\ CNOT \frac{1}{\sqrt{2}} (|10\rangle + |01\rangle) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|11\rangle + |01\rangle) = |+\rangle|1\rangle. \\ CNOT \frac{1}{\sqrt{2}} (-|10\rangle + |01\rangle) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (-|11\rangle + |01\rangle) = |-\rangle|1\rangle. \end{aligned}$$

7. Finalment, la Berta actua amb $H \otimes \mathbb{I}$ sobre $|\Psi_4\rangle$, que sols modifica el primer qubit segons $H|+\rangle = |0\rangle$, $H|-\rangle = |1\rangle$, i obté un estat $|\Psi_5\rangle$ que, en funció de la preparació feta per l'Antoni, serà

$$\begin{aligned} H \otimes \mathbb{I} |\Psi_4\rangle &= (H|+\rangle)|0\rangle = |0\rangle|0\rangle, \\ H \otimes \mathbb{I} |\Psi_4\rangle &= (H|-\rangle)|0\rangle = |1\rangle|0\rangle, \\ H \otimes \mathbb{I} |\Psi_4\rangle &= (H|+\rangle)|1\rangle = |0\rangle|1\rangle, \\ H \otimes \mathbb{I} |\Psi_4\rangle &= (H|-\rangle)|1\rangle = |1\rangle|1\rangle. \end{aligned}$$

8. La Berta mesura els seus dos qubits i els resultats obtinguts coincideixen amb els valors dels dígit a, b que l'Antoni volia enviar.

Comentaris:

1. L'estat entrelaçat inicial, abans de que l'Antoni comenci a actuar sobre el seu qubit, pot ser preparat per una tercera persona, que envia llavors un qubit a l'Antoni i un qubit a la Berta. L'Antoni i la Berta poden per tant estar inicialment separats.
2. L'algorisme de codificació super-densa va ser proposat per Bennett i Wiesner el 1992, i va ser realitzat experimentalment per primera vegada el 1996.

5.3 L'algorisme de teleportació

Ara l'Antoni vol enviar a la Berta un qubit en l'estat

$$|\Psi\rangle = \alpha|0\rangle + \beta|1\rangle.$$

Igual que en el cas de la codificació super-densa, hi ha una creació prèvia d'un estat entrelligat, un qubit del qual ha de viatjar físicament a on està la Berta, però sense portar cap informació sobre l'estat $|\Psi\rangle$.

L'algorisme de teleportació té espai de Hilbert $\mathbb{C}^2 \otimes \mathbb{C}^2 \otimes \mathbb{C}^2$, i l'estat inicial és

$$|\Psi_0\rangle = |\Psi\rangle|0\rangle|0\rangle.$$

El segon i tercer qubits són sotmesos, successivament, a les transformacions $H \otimes \mathbb{I}$ i $CNOT$, de manera que l'estat esdevé, repetint els càlculs de l'algorisme de codificació super-densa,

$$\begin{aligned} |\Psi_1\rangle &= \mathbb{I} \otimes CNOT(H \otimes \mathbb{I})|\Psi_0\rangle = |\Psi\rangle \frac{1}{\sqrt{2}} (|00\rangle + |11\rangle) \\ &= \frac{\alpha}{\sqrt{2}}|000\rangle + \frac{\alpha}{\sqrt{2}}|011\rangle + \frac{\beta}{\sqrt{2}}|100\rangle + \frac{\beta}{\sqrt{2}}|111\rangle. \end{aligned}$$

En aquest moment és quan la Berta marxa amb el tercer qubit. Fins aquí tot això ho podria haver fet un tercer actor, que generaria l'estat dels qubits segon i tercer i n'enviaria un a l'Antoni i l'altre a la Berta. Fixeu-vos que l'estat dels qubits segon i tercer és, en notació de $\mathbb{C}^4$, $1/\sqrt{2}(1, 0, 0, 1)$ i per tant és un estat entrellaçat, ja que el producte de les components primera i quarta és diferent del de les components segona i tercera.

L'Antoni té ara el qubit $|\Psi\rangle$ que vol enviar i el segon qubit, que està entrellaçat amb el tercer, que té la Berta, i procedeix a entrellaçar els seus dos qubits aplicant una transformació $CNOT$ controlada per $|\Psi\rangle$, de manera que l'estat dels tres qubits passa a ser

$$|\Psi_2\rangle = (CNOT \otimes \mathbb{I})|\Psi_1\rangle = \frac{\alpha}{\sqrt{2}}|000\rangle + \frac{\alpha}{\sqrt{2}}|011\rangle + \frac{\beta}{\sqrt{2}}|110\rangle + \frac{\beta}{\sqrt{2}}|101\rangle,$$

i tot seguit aplica H al seu primer qubit, obtenint

$$\begin{aligned} |\Psi_3\rangle &= (H \otimes \mathbb{I} \otimes \mathbb{I})|\Psi_2\rangle = \frac{\alpha}{2}|+\rangle|00\rangle + \frac{\alpha}{2}|+\rangle|11\rangle + \frac{\beta}{2}|-\rangle|10\rangle + \frac{\beta}{2}|-\rangle|01\rangle \\ &= \frac{\alpha}{2}|000\rangle + \frac{\alpha}{2}|100\rangle + \frac{\alpha}{2}|011\rangle + \frac{\alpha}{2}|111\rangle + \frac{\beta}{2}|010\rangle - \frac{\beta}{2}|110\rangle + \frac{\beta}{2}|001\rangle - \frac{\beta}{2}|101\rangle \\ &= \frac{1}{2}|00\rangle(\alpha|0\rangle + \beta|1\rangle) \end{aligned} \tag{133}$$

$$+ \frac{1}{2}|01\rangle(\alpha|1\rangle + \beta|0\rangle) \tag{134}$$

$$+ \frac{1}{2}|10\rangle(\alpha|0\rangle - \beta|1\rangle) \tag{135}$$

$$+ \frac{1}{2}|11\rangle(\alpha|1\rangle - \beta|0\rangle). \tag{136}$$

Arribats a aquest punt, l'Antoni mesura els seus dos qubits i obté 00, 01, 10 o 11, aleatòriament i amb probabilitat $1/4$ per a tots. Observant (133)—(136) es veu que l'estat dels dos qubits de la Berta col·lapsa, en cada cas, a $\alpha|0\rangle + \beta|1\rangle$, $\alpha|1\rangle + \beta|0\rangle$, $\alpha|0\rangle - \beta|1\rangle$ o $\alpha|1\rangle - \beta|0\rangle$, respectivament, com a conseqüència de la mesura efectuada per l'Antoni i per tant obté l'estat $|\Psi\rangle = \alpha|0\rangle + \beta|1\rangle$ una de cada quatre vegades.

Aquest resultat es pot millorar si l'Antoni envia a la Berta un parell de bits clàssics, a i b , amb el resultat de la seva mesura. És fàcil llavors veure que, sigui quin sigui el seu estat de dos qubits col·lapsat, si la Berta li aplica $Z^a X^b$, amb Z i X les definides a la codificació super-densa, recupera sempre $|\Psi\rangle = \alpha|0\rangle + \beta|1\rangle$, que és l'estat que tenia l'Antoni. Això és la teletransportació quàntica!

Comentaris:

- L'estat quàntic $|\Psi\rangle$ que tenia l'Antoni ha estat re-construït per la Berta emprant sols dos bits d'informació. Fixeu-vos que $|\Psi\rangle$ conté dos nombres complexos.
- El col·lapse de l'estat del qubit de la Berta es produeix quan l'Antoni mesura els seus dos qubits, sigui quina sigui la distància entre ells. Això és una manifestació de la no-localitat inherent a la mecànica quàntica. No s'ha ideat, però, cap mètode per a transmetre informació a velocitat superior a la de la llum emprant aquest procediment, de manera que la causalitat relativista es manté.
- El tercer qubit ha de ser portat per mitjans ordinaris on està la Berta. Aquest qubit actua llavors com a aparell receptor de l'estat $|\Psi\rangle$ que té l'Antoni. No hi ha, per tant, teleportació material a l'estil *Star Trek*.
- L'Antoni ha perdut l'estat $|\Psi\rangle$, ja que després de la mesura s'ha quedat amb un dels $|00\rangle$, $|01\rangle$, $|10\rangle$ o $|11\rangle$. Per tant aquest algorisme no es pot utilitzar per fer una còpia de l'estat $|\Psi\rangle$. De fet, aquest és un resultat general, conegut com a *no-cloning theorem* (Problema 56), que diu que no és possible idear un procediment per obtenir una còpia d'un estat quàntic arbitrari.
- La teleportació quàntica s'ha realitzat experimentalment a distàncies cada vegada més grans (el problema de la distància és mantenir inalterat el qubit que es distribueix al lloc on es vol teletransportar l'estat), fins a 1400 km. El 2012 es va fer entre observatoris de La Palma i Tenerife (143 km). Vegeu també Teleportació a l'ICFO per a un experiment recent més proper.

5.4 El detector de bombes d'Elitzur-Vaidman

Suposeu que tenim un model de bomba, certament no gaire segura, que explota quan el seu sensor rep un fotó. Algunes de les bombes, però, tenen un sensor que s'ha deteriorat, de tal manera que deixa passar els fotons i no activa el mecanisme de detonació. El sensor és tal que és impossible saber si funciona o no examinant-lo, i a més és impossible separar-lo de la bomba.

El problema que s'ens planteja és el següent: tenim un conjunt de bombes i volem saber quines tenen un sensor defectuós i quines no. Com que l'única manera de saber-ho és fent incidir un fotó sobre el sensor, sembla que el resultat final serà que ens quedarem amb un conjunt de bombes amb sensor defectuós i cap de bona, a banda de la destrossa que farem. És possible

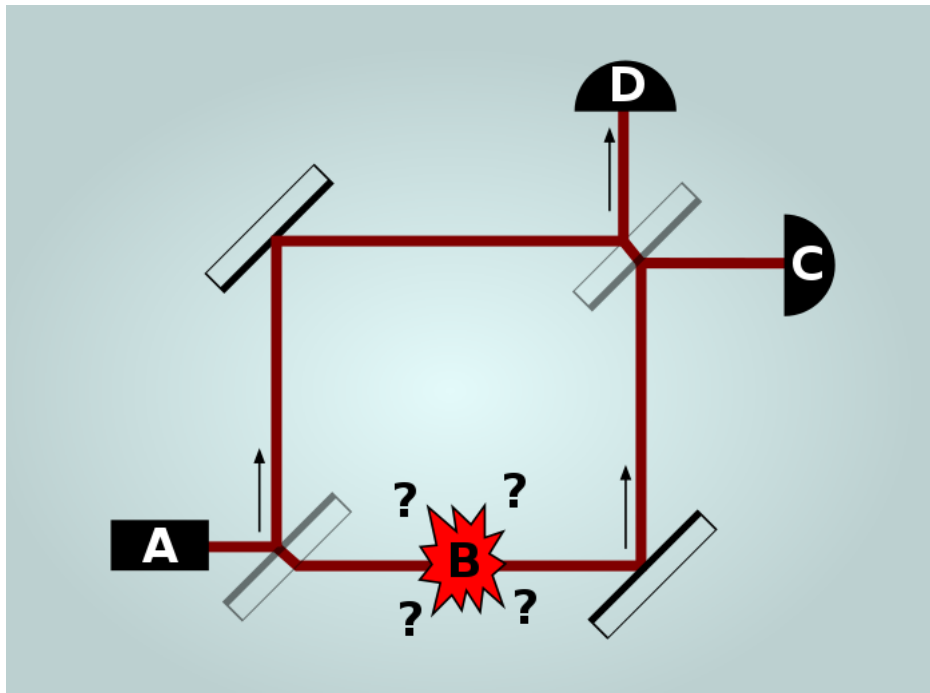


Figura 3: Esquema del detector de bombes d'Elitzur-Vaidman emprant un interferòmetre de Mach-Zehnder. El bloc **A** és un emissor de fotons individuals, mentre que **C** i **D** són detectors de fotons. Els miralls superior esquerra i inferior dret són totalment reflectants, mentre que els miralls inferior esquerra i superior dret són semi-reflectants, amb propietats que s'expliquen en el text. La bomba que volem investigar està en el camí horitzontal inferior.

Font:

https://en.wikipedia.org/wiki/Elitzur-Vaidman_bomb_tester#/media/File:E-V_bomb-testing_2.svg

salvar algunes de les bombes que tenen sensor que funciona? Està clar que clàssicament és impossible, però el 1993 A. Elitzur i L. Vaidman [3] van idear un algorisme quàntic per salvar la meitat de les bombes operatives. L'any 1995 es van publicar resultats ¹² d'experiments equivalents (no amb bombes!) per verificar l'algorisme.

La Figura 3 mostra l'esquema de l'experiment d'Elitzur-Vaidman. Consta d'un interferòmetre de Mach-Zehnder, amb un emissor de fotons individuals addicional. L'interferòmetre de Mach-Zehnder és un dispositiu clàssic abastament usat per estudiar el desfasament entre ones electromagnètiques (l'interfòmetre de Michelson per mesurar la velocitat de la llum en relació a l'èter n'és una variació), format per dos miralls perfectes i dos miralls semi-reflectants, que deixen passar la meitat dels fotons i en reflecteixen l'altra meitat.

Pel que ens cal en aquest experiment, descriurem l'estat d'un fotó indicant sols si s'està movent en direcció horitzontal cap a la dreta o en direcció vertical cap a l'esquerra, i per tant

¹²P. Kwiat *et al*, Interaction-free measurement, *Phys. Rev. Lett.*, 74:4763–4766, Jun 1995.

l'espai de Hilbert és un $\mathbb{C}^2$, amb

$$|1\rangle : \text{ horitzontal,} \quad (137)$$

$$|2\rangle : \text{ vertical.} \quad (138)$$

Adicionalment, cada vegada que el fotó canvia de direcció cal afegir una fase i . L'acció dels miralls semi-reflectants és llavors

$$|1\rangle \longrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle + i|2\rangle), \quad (139)$$

$$|2\rangle \longrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(|2\rangle + i|1\rangle), \quad (140)$$

mentre que la dels miralls perfectes és

$$|1\rangle \longrightarrow i|2\rangle, \quad (141)$$

$$|2\rangle \longrightarrow i|1\rangle. \quad (142)$$

Cal insistir que els miralls semi-reflectants posen el fotó en un estat de superposició dels dos moviments, i que no és que la meitat dels fotons canviïn de direcció i l'altra meitat no.

Si la bomba té un sensor defectuós, el fotó la travessa sense cap canvi i la successió d'estats és

$$|1\rangle \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle + i|2\rangle) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(i|2\rangle - |1\rangle) \rightarrow \frac{i}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{2}}(|2\rangle + i|1\rangle) - \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle + i|2\rangle) = -|1\rangle. \quad (143)$$

Per tant, després de passar pel sistema, el fotó segueix una trajectòria horitzontal i és detectat pel sensor **C**.

En canvi, si el sensor de la bomba funciona correctament tenim que l'evolució de l'estat que es propaga horitzontalment després de passar pel primer mirall semi-reflectant es veu interrompuda, i hom té

$$\begin{aligned} |1\rangle &\rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle + i|2\rangle) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(|\text{boom!}\rangle + i|2\rangle) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(|\text{boom!}\rangle - |1\rangle) \\ &\rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(|\text{boom!}\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle + i|2\rangle)) = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\text{boom!}\rangle - \frac{1}{2}|1\rangle - \frac{i}{2}|2\rangle). \end{aligned} \quad (144)$$

En sortir del sistema, el fotó es troba en una superposició dels estats $|1\rangle$ (anant cap el detector **C**), $|2\rangle$ (anant cap al detector **D**), i l'estat d'haver estat capturat pel sensor (i haver fet explotar la bomba). Arribem així a la conclusió que el fotó sols pot ser detectat per **D** si la bomba té un sensor que funciona, però sí el fotó es realment detectat per **D** la bomba no ha explotat! Tenim així un mecanisme que pot detectar algunes de les bombes que funcionen sense fer-les explotar, fet que clàssicament és impossible. El fet que l'estat que circula pel camí inferior hagi

estat bloquejat impedeix la reconstrucció de l'estat $|1\rangle$ en el segon mirall semi-reflectant, fent aparèixer una component en $|2\rangle$.

Tenint en compte les amplituds que apareixen en els estats finals dels dos casos, les probabilitats (condicionades a que la bomba tingui un sensor que funciona o no), són

Estat sensor	C	D	boom!
No funciona	1	0	0
Funciona	1/4	1/4	1/2

Es poden detectar per tant un 25% de les bombes amb sensor que funciona sense que exploti. Aquesta eficiència es pot augmentar repetint l'experiment amb la mateixa bomba fins que exploti o el detector **D** doni un senyal (el que vol dir que amb els fotons anteriors el detector **C** sempre ha donat senyal). La probabilitat de que el detector **D** s'activi amb el fotó n -èsim és, per tant

$$\left(\frac{1}{4} \cdot \frac{1}{4} \cdots \frac{1}{4}\right) \cdot \frac{1}{4} = \frac{1}{4^n},$$

i per tant la probabilitat de detectar una bomba amb sensor que funciona sense que exploti és, en el límit d'infinits fotons,

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{4^n} = \frac{1}{3}.$$

Aquesta eficiència es pot augmentar fins al 50% modificant les propietats dels miralls semi-reflectants.

L'experiment d'Elitzur-Vaidman demostra que la mecànica quàntica permet, a diferència de la mecànica clàssica, fer mesures sense interacció, contràriament al que es diu en moltes obres de divulgació, que presenten una interpretació errònia del principi d'incertesa de Heisenberg.

Conceptualment, aquest experiment és semblant al problema de la doble escletxa, un dels més populars en els texts de divulgació de la mecànica quàntica. Nosaltres no l'hem tractat, però en podeu trobar una discussió detallada en els apèndixs D i E de [5].

Problemes

53. Demostreu que l'operador U_f de l'algorisme de Deutsch és unitari. Indicació: trebal·leu a $\mathbb{C}^4$ i raoneu que la matriu associada ha de ser necessàriament simètrica inspeccionant els blocs diagonals 2×2 , i després verifiqueu directament que $U_f^2 = \mathbb{I}$.
54. Demostreu explícitament que l'estat $|\Psi_3\rangle$ de l'algorisme de teleportació té norma 1.
55. Demostreu que si apliqueu $Z^a X^b$ al tercer qubit en cadascun dels casos de (133)—(136), amb a i b els estats del primer parell de qubits en cada cas, sempre s'obté $\alpha|0\rangle + \beta|1\rangle$.
56. Demostreu el teorema de no-clonació: no pot existir una transformació unitària U tal que

$$U(|\psi\rangle|0\rangle) = |\psi\rangle|\psi\rangle$$

per a un estat de qubit $|\psi\rangle$ arbitrari. Indicació: apliqueu la transformació per a dos estats diferents $|\psi\rangle$ i $|\phi\rangle$ i, fent el producte escalar entre els resultats, vegeu que els dos estats han de ser el mateix o han de ser ortogonals, i per tant el procediment no pot ser vàlid per a estats arbitraris. També es pot veure intentant clonar un estat arbitrari $\alpha|\psi\rangle + \beta|\phi\rangle$ i emprant sols la linealitat.

Nota històrica: Aquest resultat s'ha demostrat diverses vegades a la literatura, i tradicionalment s'atribueix a articles publicats per Zurek i Wootters per una banda i per Dieks per separat el 1982, però sembla ser que la primera demostració estava, com a resultat d'uns càlculs auxiliars i sense remarcar-ho, en un article de 1970 de J. L. Park, The concept of transition in quantum mechanics, *Foundations of Physics* **1**(1) pp 24–33 (1970). Mentre que els articles de 1982 han rebut milers de cites, el de Park ha estat citat molt poques vegades. Podeu trobar més informació a Ortigoso, J., Twelve years before the quantum no-cloning theorem, *Am. J. of Physics* **83**(6) pp 201–205 (2018), <https://arxiv.org/abs/1707.06910v2>.

57. Modifiqueu els miralls semi-reflectants de l'experiment d'Elitzur-Vaidman de manera que el primer sigui quasi transparent, amb probabilitat a^2 de deixar passar el fotó i b^2 de reflectir-lo, mentre que el segon sigui quasi opac, amb probabilitat b^2 de deixar-lo passar i a^2 de reflectir-lo, amb $a^2 + b^2 = 1$ i $a^2 \gg b^2$. Quina proporció de bombes *bones* podeu ara detectar sense que explotin? Demostreu que, en el límit quan $a^2 \rightarrow 1$ i utilitzant un nombre arbitrari de fotons, hom pot salvar la meitat de les bombes bones.

A Alguns noms de la mecànica quàntica

- Max Planck (1858-1947)
- Albert Einstein (1879-1955)
- Niels Bohr (1885-1962)
- Arnold Sommerfeld (1868-1951)
- Louis de Broglie (1892-1987)
- Werner Heisenberg (1901-1976)
- Max Born (1882-1970)
- Pascual Jordan (1902-1980)
- Erwin Schrödinger (1887-1961)
- Enrico Fermi (1901-1954)
- Wolfgang Pauli (1900-1958)
- Paul A. M. Dirac (1902-1984)
- John von Neumann (1903-1957)
- Izraïl Gelfand (1913-2009)