De la mecànica clàssica a la mecànica quàntica a través de l'òptica

Jaume Masoliver*

Introducció

És ben sabut que la mecànica analítica, les arrels de la qual són les lleis de Newton, ens descriu molt acuradament el moviment dels cossos macroscòpics, incloent-hi els cossos astronòmics, sempre que les velocitats i les masses implicades no siguin excessivament grans. En el reialme dels cossos microscòpics (àtoms, molècules, electrons, etc.) la situació és completament diferent; en aquest cas, les lleis de la mecànica, com també les de l'ectromagnetisme, no s'adapten a les observacions experimentals i, per tant, no són apropiades per a la descripció del moviment a escala microscòpica. En aquest context, durant el primer terç del segle XX es desenvolupà una nova mecànica, a la qual Max Born, l'any 1924, va donar el nom de *mecànica quàntica*, que regeix les lleis del moviment dels cossos microscòpics, però que coincideix amb la mecànica analítica (convertida, ara sí, en *mecànica clàssica*) quan s'aplica als cossos macroscòpics.

Sovint es presenta la mecànica quàntica com un desenvolupament *ex novo* sobre una base axiomàtica que sembla estar molt poc relacionada amb la mecànica clàssica i altres teories precedents. El plantejament axiomàtic té, certament, els seus avantatges metodològics, però fa passar desapercebut el fet que la teoria quàntica està estretament relacionada amb la mecànica analítica, particularment amb la forma hamiltoniana. La teoria de Bohr de les òrbites electròniques emprà els mètodes hamiltonians quan es descobrí la importància dels sistemes separables en la formulació de les condicions quàntiques de Sommerfeld i Wilson l'any 1916 i en els càlculs sobre l'efecte Stark duts a terme per Epstein el mateix any. La reinterpretació de les lleis quàntiques per Schrödinger, Heisenberg i Dirac també sorgí dels mètodes hamiltonians. El caràcter matricial de les variables canòniques conjugades (q, p) va ser introduït per Heisenberg, Born i Jordan, mentre que Dirac considerà les variables conjugades com a operadors no commutatius. D'altra banda, Schrödinger desenvolupà el punt de vista operacional i, sortint de l'analogia entre l'òptica i la mecànica establerta per Hamilton, reconvertí l'equació de Hamilton-Jacobi en una equació d'ones. Hi ha, doncs, un passatge que va de la mecànica clàssica a la mecànica quàntica a través de l'òptica, una via d'accés que, de fet, havia estat oberta per Hamilton al començament del segle XIX i que va ser emprada fonamentalment per Schrödinger, cent anys després.

L'any 1831 William Rowan Hamilton s'adonà de l'analogia entre les trajectòries de les partícules materials que es mouen en camps potencials i els camins dels raigs de llum dins de medis amb índexs de refracció que varien contínuament amb la posició. Gràcies al seu atractiu i la seva consistència matemàtica, l'analogia hamiltoniana sobrevisqué en textos acadèmics durant un segle, però no inspirà cap aplicació pràctica fins l'any 1925, en què H. Busch va explicar, amb terminologia òptica, l'efecte focalitzador del camp electromagnètic sobre feixos d'electrons, cosa que provoca un ràpid desenvolupament de la microscòpia electrònica. Gairebé simultàniament, el 1926, Erwin Schrödinger portà l'analogia hamiltoniana un pas més enllà i passà de «l'òptica geomètrica» a «l'òptica ondulatòria» de les partícules materials, fent servir les idees presentades per Louis de Broglie l'any 1924. En aquest article recordarem aquest passatge.

La mecànica clàssica

Un sistema mecànic típic, al qual es poden reduir una part considerable de sistemes físics, consisteix en una col·lecció de masses puntuals, és a dir, partícules, que interaccionen entre elles seguint lleis ben definides. L'experiència demostra que *l'estat del sistema* es troba completament determinat pel conjunt de les posicions i velocitats de totes les partícules que el componen. El sistema de coordenades emprat per fixar les posicions i les velociats no té per què ser cartesià i la descripció del conjunt de partícules es pot dur a terme mitjançant un conjunt de coordenades generalitzades, $\vec{q} = (q_1, q_2, \cdots, q_n)$, i de velocitats generalitzades, $\dot{\vec{q}} = (\dot{q}_1, \dot{q}_2, \cdots, \dot{q}_n)$. El nombre mínim, n, de coordenades generalitzades que són necessàries per descriure completament l'estat del sistema s'anomena *nombre de graus de llibertat.*

Les lleis de la mecànica són aquelles que ens determinen el moviment del sistema, és a dir, que donen les

*Jaume Masoliver (Sabadell, 1951) és doctor en Física per la Universitat de Barcelona (1982) i és professor titular del Departament de Física Fonamental, Universitat de Barcelona (jaume@ffn.ub.es).

posicions i les velocitats $\vec{q}(t), \dot{\vec{q}}(t)$) en funció del temps. Potser la forma més òptima, la més general i compacta, d'enunciar aquestes lleis és mitjançant un principi variacional conegut com el *principi de la mínima acció* o *principi de Hamilton*:[1]

$$\delta\left(\int_{t_1}^{t_2} L dt\right) = 0, \tag{1}$$

on el símbol δ indica el canvi davant una variació infinitesimal de la trajectòria. Aquí $L = L(\vec{q}, \dot{\vec{q}}, t)$ és una certa funció de les coordenades i les velocitats de totes les partícules del sistema, i eventualment del temps, anomenada *funció lagrangiana* o *lagrangià*.

El principi variacional expressat per l'equació (1) significa que, quan el sistema es mou des d'una configuració (coordenades) inicial en un temps t_1 fins a una configuració final en un temps t_2, la trajectòria real del sistema (*i.e.* les coordenades $\vec{q} = \vec{q}(t)$ com a funció del temps) és aquella en què la integral de l'acció que apareix en l'equació (1) pren un valor estacionari.[2] Val a dir que el principal avantatge d'aquesta formulació és la seva independència del sistema de coordenades, la qual cosa no succeeix amb les equacions de Newton del moviment.

Del principi de Hamilton obtenim les *equacions de Lagrange*:

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial L}{\partial \dot{\vec{q}}} - \frac{\partial L}{\partial \vec{q}} = 0, \tag{2}$$

on fem servir la notació

$$\frac{\partial L}{\partial \vec{q}} = \left(\frac{\partial L}{\partial q_1}, \frac{\partial L}{\partial q_2}, \cdots, \frac{\partial L}{\partial q_n}\right)$$

per indicar el gradient de L respecte a $\vec{q}$ i, de manera semblant, per a $\partial L/\partial \dot{\vec{q}}$. Coneguda la funció L, les equacions de Lagrange constitueixen un sistema de n equacions diferencials de segon ordre en el temps, les quals, amb condicions inicials fixades, ens donen l'evolució temporal del sistema $\vec{q}(t)$. Per a un sistema de partícules sense interacció electromagnètica i en què les masses i les velocitats no siguin excessivament grans, el lagrangià es determina de manera que el sistema d'equacions diferencials (2) coincideixi amb la segona llei de Newton. Això s'aconsegueix si $L = T - V$, on T és l'energia cinètica i V és l'energia potencial.

Com acabem de comentar, cadascuna de les equacions de Lagrange és una equació diferencial de segon ordre que involucra la derivada segona de les coordenades respecte al temps $\ddot{\vec{q}}$. En molts casos, especialment per a desenvolupaments teòrics de caràcter general com el que aquí ens ocupa, és convenient transformar (2) en un sistema que conté el doble d'equacions de primer ordre. La manera més directa i simple d'aconseguir-ho seria posar $\dot{\vec{q}} = \vec{v}$ i després afegir aquestes equacions tractant $\vec{q}$ i $\vec{v}$ com les magnituds a determinar. No obstant això, podem obtenir una formulació molt més simètrica de la manera següent.

En lloc de les velocitats $\dot{\vec{q}}$ introduïm unes noves variables,

$$\vec{p} = \frac{\partial L}{\partial \dot{\vec{q}}}, \tag{3}$$

anomenades *moments*. En aquest cas, les equacions de Lagrange (2) es poden escriure com un conjunt de $2n$ equacions de primer ordre

$$\dot{\vec{p}} = \frac{\partial L}{\partial \vec{q}}, \tag{4}$$

on L s'ha de considerar encara una funció de $\vec{q}$ i $\dot{\vec{q}}$. L'equació (3) es pot expressar d'una manera semblant si introduïm, en lloc de la lagrangiana $L(\vec{q}, \dot{\vec{q}}, t)$, una nova funció, $H(\vec{q}, \vec{p}, t)$, mitjançant una transformació de Legendre[3]

$$H = \dot{\vec{q}} \cdot \vec{p} - L, \tag{5}$$

on fem servir la notació $\dot{\vec{q}} \cdot \vec{p} = \sum_k \dot{q}_k p_k$. Mitjançant H, les equacions de Lagrange prenen la forma simètrica:

$$\dot{\vec{q}} = \frac{\partial H}{\partial \vec{p}}, \qquad \dot{\vec{p}} = -\frac{\partial H}{\partial \vec{q}}, \tag{6}$$

que és l'anomenada *forma canònica de les equacions del moviment* o *equacions de Hamilton*. Combinant la definició de H donada per l'equació (5) i les equacions de Lagrange (2) també podem veure que

$$\frac{dH}{dt} = \frac{\partial L}{\partial t}.$$

Així doncs, si L no depèn explícitament del temps, llavors $\partial L/\partial t = 0$ i, per tant, $H =$ constant. En aquest cas diem que el sistema és conservatiu.

La funció $H(\vec{q}, \vec{p}, t)$ s'anomena *hamiltonià* del sistema. En la mecànica newtoniana, on $L = T - V$ i T és una funció quadràtica i homogènia de les velocitats, es pot veure, a partir de (5), que $H = T + V$ i el hamiltonià coincideix amb l'energia. Si el sistema és, a més, conservatiu, llavors $H = E =$ constant, que és la llei de la conservació de l'energia.[4]

[1] És una característica general de les equacions de la física clàssica el fet que es puguin deduir mitjançant principis variacionals. Dos exemples primerencs són el principi de Fermat, en òptica (1657), i el principi de Maupertuis, en mecànica (1744). També es poden obtenir d'aquesta manera les equacions de l'elasticitat, de la hidrodinàmica i de l'electrodinàmica.

[2] No importa que sigui un mínim o un màxim o un punt d'inflexió.

[3] Les transformacions de Legendre converteixen una funció $f(x, y)$ en una funció $g(x, z)$, on $z = \partial f/\partial y$, de tal manera que la derivada de g respecte a la nova variable z és igual a l'antiga variable y. Aquestes transformacions tenen un paper decisiu en moltes branques de la física. En termodinàmica, per exemple, l'energia i l'energia lliure estan relacionades mitjançant una transformació de Legendre.

[4] Aquesta discussió només fa referència als sistemes inercials i no als sistemes accelerats de coordenades. En sistemes no inercials com, per exemple, un sistema de coordenades en rotació, H és constant però no representa l'energia.

L'equació de Hamilton-Jacobi

Les equacions de Hamilton (6) constitueixen un sistema de $2n$ equacions diferencials ordinàries de primer ordre que s'han de resoldre amb condicions inicials donades. Observem que, ara, l'estat del sistema és especificat pel conjunt de coordenades i moments, $(\vec{q}, \vec{p})$, en lloc de ser especificat per les coordenades i velocitats, com era el cas de la formulació lagrangiana.[5] Així doncs, si coneixem l'estat del sistema $(\vec{q}_0, \vec{p}_0)$ en un cert instant inicial, la solució del sistema d'equacions diferencials (6) ens determinarà l'estat del sistema $(\vec{q}(t), \vec{p}(t))$ en qualsevol instant posterior.

En el marc de la formulació hamiltoniana existeix una manera alternativa de trobar l'evolució del sistema que es basa en el coneixement d'una funció $S(\vec{q}, t)$ de les coordenades generalitzades i del temps, anomenada *funció principal de Hamilton*. En lloc de les n equacions diferencials ordinàries de segon ordre de la formulació lagrangiana o de les $2n$ equacions diferencials, també ordinàries però de primer ordre, de la formulació hamiltoniana, la funció principal de Hamilton satisfà una *única equació diferencial* no lineal amb derivades parcials de primer ordre, anomenada *equació de Hamilton-Jacobi*:

$$\frac{\partial S}{\partial t} + H\left(\vec{q}, \frac{\partial S}{\partial \vec{q}}, t\right) = 0, \tag{7}$$

on H és la funció hamiltoniana en la qual s'ha substituït el moment $\vec{p}$ pel gradient de S, $\vec{\nabla} S = \partial S/\partial \vec{q}$.

S'anomena *solució completa* de l'equació de Hamilton-Jacobi qualsevol solució de l'equació (7) que depèn de n constants arbitràries i independents $\vec{\alpha} = (\alpha_1, \alpha_2, \cdots, \alpha_n)$. Dins d'aquest formalisme, l'evolució temporal del sistema està determinada per la solució completa $S(\vec{q}, \vec{\alpha}, t)$ mitjançant:

$$\vec{p} = \frac{\partial}{\partial \vec{q}} S(\vec{q}, \vec{\alpha}, t), \qquad \vec{\beta} = \frac{\partial}{\partial \vec{\alpha}} S(\vec{q}, \vec{\alpha}, t), \tag{8}$$

on $\vec{\beta} = (\beta_1, \beta_2, \cdots, \beta_n)$ són constants arbitràries. Observem que les equacions (8) ens determinen de manera implícita les equacions del moviment $\vec{q}(t; \vec{\alpha}, \vec{\beta})$ i $\vec{p}(t; \vec{\alpha}, \vec{\beta})$ en funció de $2n$ constants arbitràries $\vec{\alpha}$ i $\vec{\beta}$.

En el cas d'un sistema conservatiu, on el hamiltonià no depèn explícitament del temps i és, per tant, una constant del moviment $H(\vec{q}, \vec{p}) = E$, la solució completa de l'equació de Hamilton-Jacobi es pot escriure d'una manera més simple[6]

$$S(\vec{q}, \vec{\alpha}, t) = -Et + W(\vec{q}, \vec{\alpha}), \tag{9}$$

on $W(\vec{q}, \vec{\alpha})$ és una funció independent del temps anomenada *funció característica de Hamilton* i que satisfà l'equació diferencial (també amb el nom d'equació de Hamilton-Jacobi):

$$H\left(\vec{q}, \frac{\partial W}{\partial \vec{q}}\right) = E, \tag{10}$$

on la dependència temporal ha desaparegut.

Si el sistema mecànic consisteix en una sola partícula de massa m que es mou per l'acció d'un potencial $V(\vec{r}, t)$, $\vec{r} = (x, y, z)$ són les coordenades cartesianes de la massa m, llavors el hamiltonià és $H = |\vec{p}|^2/2m + V(\vec{r}, t)$ i l'equació de Hamilton-Jacobi (7) s'escriu de la manera següent:

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{1}{2m}\left|\frac{\partial S}{\partial \vec{r}}\right|^2 + V(\vec{r}, t) = 0, \tag{11}$$

on

$$\left|\frac{\partial S}{\partial \vec{r}}\right|^2 = \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial z}\right)^2 = |\vec{\nabla} S|^2.$$

Per al cas d'un camp de forces conservatiu, l'equació (11) s'escriu (vegeu l'equació (10)):

$$|\vec{\nabla} W|^2 = 2m[E - V(\vec{r})]. \tag{12}$$

A continuació, tractarem d'alguns aspectes geomètrics de la funció principal de Hamilton, S, que són crucials per entendre l'analogia hamiltoniana. Per simplificar l'exposició, considerarem a partir d'ara que el nostre sistema mecànic consisteix únicament en una partícula de massa m que es mou dins un camp de forces conservatiu. La forma de S ve, doncs, donada per l'equació (9):

$$S(\vec{r}, t) = W(\vec{r}) - Et, \tag{13}$$

on $W(\vec{r})$ satisfà l'equació (12). Recordem que la representació geomètrica d'una relació del tipus $f(\vec{r}) =$ constant és la d'una superfície en l'espai tridimensional ordinari. Per tant, una relació del tipus $S(\vec{r}, t) =$ constant representarà una superfície que es mou en el temps.[7]

Observem que, en un temps t_0 arbitrari, la superfície $S(\vec{r}, t_0) = C$, on C és una constant determinada, coincidirà amb la superfície $W(\vec{r}) = C + Et_0$ (vegeu la fig. 1). En un temps immediatament posterior $t_0 + dt$, la superfície $S(\vec{r}, t_0 + dt) = C$ coincidirà amb la superfície $W(\vec{r}) = C + E(t_0 + dt)$. Per tant, durant l'interval dt, la superfície $S = C$ s'haurà desplaçat de $W(\vec{r}) = C + Et_0$ a $W(\vec{r}) = C + E(t_0 + dt)$. Però aquesta forma de moviment de les superfícies $S =$ constant és exactament la mateixa forma en què es desplacen els fronts d'ona

[5] En alguns casos, la relació entre moments i velocitats és senzilla; els moments són funcions lineals de les velocitats. Però hi ha casos en què la relació donada per l'equació (3) és a través de funcions no lineals complicades.

[6] Ens poden preguntar com és que la solució completa donada per (9) conté $n+1$ constants arbitràries $\vec{\alpha}$ i E. La resposta és, òbviament, que E no és independent de $\vec{\alpha}$.

[7] A partir d'ara no escriurem explícitament la dependència de S de les constants $\vec{\alpha}$, ja que només estem interessats en apectes geomètrics que no depenen de $\vec{\alpha}$.

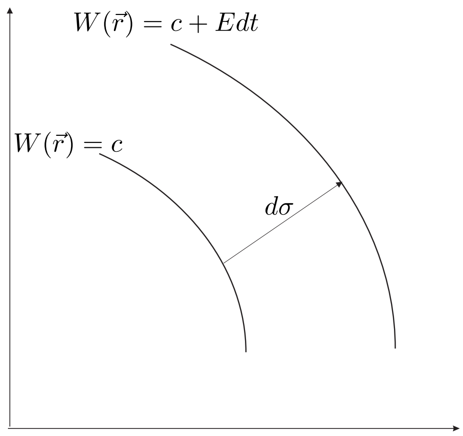

Figura 1: *Representació bidimensional de l'evolució temporal de les superfícies $S =$ constant entre els instants t_0 i $t_0 + dt_0$ (en la figura suposem $t_0 = 0$). La quantitat $d\sigma$ és la distància perpendicular entre dues superfícies separades un interval dt. La velocitat de desplaçament de les superfícies és $v = d\sigma/dt$. Observeu que l'evolució temporal és totalment semblant al moviment dels fronts d'ona de l'òptica*

de l'òptica. En altres paraules, *des d'un punt de vista geomètric, les superfícies $S(\vec{r}, t) =$ constant es poden considerar com a fronts d'ona que es mouen en l'espai ordinari.*

Tot seguit donarem un petit interludi d'òptica on aquesta analogia quedarà palesa. Vegem, però, primer quina és la velocitat de desplaçament —la *velocitat d'ona*— de les superfícies $S =$ constant. Sigui $d\sigma$ la distància perpendicular entre dues superfícies separades un interval de temps dt (vegeu la fig. 1); llavors la velocitat de desplaçament serà

$$v = \frac{d\sigma}{dt}. \tag{14}$$

D'altra banda, diferenciant la relació $S(\vec{r}, t) = W(\vec{r}) - Et = C$ obtenim que $dW = Edt$, és a dir, $\vec{\nabla} W \cdot d\vec{r} = Edt$. Però $\vec{\nabla} W \cdot d\vec{r} = |\vec{\nabla} W| d\sigma$. Així doncs,

$$v = \frac{E}{|\vec{\nabla} W|}, \tag{15}$$

on el valor del gradient de W es calcula mitjançant l'equació de Hamilton-Jacobi. Per al cas d'una partícula que es mou en un camp conservatiu, $|\vec{\nabla} W|$ està determinat per l'equació (12) i tenim que

$$v = \frac{E}{\sqrt{2m[E - V(\vec{r})]}}. \tag{16}$$

Fixem-nos que aquesta expressió mostra clarament que la velocitat d'ona v no és, en general, uniforme sinó que depèn de $\vec{r}$.

Anem a escriure l'equació (15) d'una manera més suggerent. Sabem que els moments d'un sistema mecànic arbitrari vénen donats per $\vec{p} = \partial S/\partial \vec{q}$ (vegeu (8)). Per a un sistema conservatiu, $\partial S/\partial \vec{q} = \partial W/\partial \vec{q} = \vec{\nabla} W$. Per tant,

$$\vec{p} = \vec{\nabla} W.$$

Així doncs,

$$v = \frac{E}{|\vec{p}|}. \tag{17}$$

D'altra banda, $\vec{\nabla} S = \vec{\nabla} W$ és un vector perpendicular a la superfície $S =$ constant i, com que el moment $\vec{p}$ té la direcció de la trajectòria de la partícula, concloem que *les trajectòries de la partícula són perpendiculars a les superfícies $S =$ constant.* Podem, així, obtenir les trajectòries dibuixant les corbes perpendiculars a $S =$ constant. Veiem, doncs, que *les trajectòries mecàniques es comporten igual que els raigs de llum en òptica*, ja que aquests són perpendiculars als fronts d'ona, i el mateix passa amb les trajectòries de les partícules, perquè aquestes són perpendiculars als «fronts d'ona mecànics» $S =$ constant. Aquest és un dels aspectes de l'analogia hamiltoniana entre l'òptica geomètrica i la mecànica clàssica.

Interludi d'òptica

Sigui ϕ una pertorbació electromagnètica, és a dir, qualsevol component del camp elèctric $\vec{E}$, del camp magnètic $\vec{B}$ o del potencial vector $\vec{A}$. En determinades circumstàncies com, per exemple, en el buit en absència de càrregues o en un medi elèctricament neutre, les equacions de Maxwell ens mostren que la pertorbació ϕ satisfà l'anomenada *equació d'ones*:

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} = v^2 \nabla^2 \phi, \tag{18}$$

on $\nabla^2 = \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla}$ és l'operador laplacià i v és la velocitat de l'ona, també anomenada *velocitat de fase* (vegeu més endavant). Si el medi és homogeni, llavors v és una constant independent de la posició $\vec{r}$. En aquest cas, hi ha un tipus especial de solució de l'equació d'ones (18) anomenada *ona plana*, que podem escriure com segueix:

$$\phi(\vec{r}, t) = \phi_1(\vec{u} \cdot \vec{r} - vt) + \phi_2(\vec{u} \cdot \vec{r} + vt), \tag{19}$$

on ϕ_1 i ϕ_2 són funcions arbitràries i $\vec{u}$ és un vector unitari que determina la direcció de propagació de l'ona.[8] Observem que ϕ_1 representa una pertorbació que es propaga en la direcció $\vec{u}$ positiva amb velocitat v mentre que ϕ_2 és una pertorbació que es propaga en la mateixa direcció però en sentit contrari.

Ones monocromàtiques

Un cas particular de la solució donada per l'equació (19) que és especialment rellevant és el de *l'ona plana monocromàtica* (també dita *harmònica*). En aquest cas,

[8] Per comprovar que (19) és una solució de l'equació d'ones només cal substituir-la a (18) i veure que la satisfà idènticament.

$\phi_2 \equiv 0$ i ϕ_1 és una funció periòdica simple tant del temps com de l'espai:

$$\phi(\vec{r},t) = A \exp\left\{ i \left[\omega \left(\frac{\vec{u}\cdot\vec{r}}{v} - t \right) + \delta \right] \right\}, \qquad (20)$$

on A és l'amplitud i $\omega(\vec{u}\cdot\vec{r}/v - t)+\delta$ és la fase. Fixem-nos que, en aquest cas, les superfícies on la fase és constant, és a dir, els fronts d'ona, són les superfícies planes $\vec{u}\cdot\vec{r} - vt =$ constant que es desplacen amb velocitat v (*la velocitat de fase*) perpendicularment al vector $\vec{u}$; d'aquí el nom d'*ona plana*. Noteu que aquest tipus d'ona conté una doble periodicitat en el temps i en l'espai. En efecte, la pertorbació $\phi(\vec{r},t)$ donada per l'equació 20) roman constant quan t es canvia per $t+T$ i $\vec{u}\cdot\vec{r}$ es canvia per $\vec{u}\cdot\vec{r}+\lambda$:

$$\phi(\vec{u}\cdot\vec{r}+\lambda, t+T) = \phi(\vec{u}\cdot\vec{r}, t),$$

on $T = \omega/2\pi = 1/\nu$ és el període i ν la freqüència, mentre que $\lambda = vT$ és la longitud d'ona.

Definim també la longitud d'ona reduïda $\lambda_0 = cT = n\lambda$, on c és la velocitat de l'ona en el buit i $n \equiv c/v$ és l'índex de refracció del medi.[9] Observem que λ_0 és la longitud d'ona que correspondria a una ona de la mateixa freqüència que es propaga en el buit. També definim el nombre d'ones k:

$$k \equiv \frac{2\pi}{\lambda} = n\frac{2\pi}{\lambda_0} = nk_0, \qquad (21)$$

on k_0 és el nombre d'ones en el buit. El vector $\vec{k} = k\vec{u}$ (recordem que $\vec{u}$ és el vector unitari en la direcció de propagació) se l'anomena *vector d'ones*. En funció del vector d'ones, l'ona harmònica plana (20) es pot escriure (incloem δ dins l'amplitud constant A)

$$\phi = A \exp\left\{ i \left(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t \right) \right\}, \qquad (22)$$

o, de manera equivalent,

$$\phi = A \exp\left\{ ik_0 \left(n\vec{u}\cdot\vec{r} - ct \right) \right\}. \qquad (23)$$

Senyals de llum, paquets d'ones i velocitat de grup

Recordem que la velocitat v que apareix en l'equació d'ones, i en el tipus especial de solució que hem anomenat *ona plana*, és la velocitat de fase i que l'índex de refracció del medi és $n = c/v$. Si l'índex de refracció fos independent de la freqüència, aquesta seria l'única velocitat existent. Tanmateix, molts medis materials són *dispersius*, la qual cosa significa que l'índex de refracció és una funció de la freqüència i, per tant, la velocitat de fase dependrà de la freqüència.

D'altra banda, les ones harmòniques monocromàtiques són idealitzacions que no es poden dur a terme a la pràctica d'una manera estricta. Qualsevol senyal real de llum consisteix en una barreja d'ones de distinta freqüència: els anomenats *trens d'ones*. Fins i tot en el cas que el senyal hagi estat emès per les dites *fonts monocromàtiques* (p. ex., els àtoms), el tren d'ones corresponent no és una ona harmònica pura, sinó que està format per la superposició d'un gran nombre d'ones harmòniques de diverses freqüències. Per tant, en un medi dispersiu, cada component del senyal lluminós es mourà amb una velocitat de fase diferent i el mateix concepte de velocitat de fase perd el seu sentit pràctic.

Sabem, però, que els senyals de llum reals acostumen a tenir longitud finita, és a dir, ocupen una regió finita de l'espai. En aquesta situació, podem parlar de la *velocitat del senyal* com la velocitat en què es propaga la part principal del senyal.[10] Malauradament, en moure's, els senyals lluminosos es distorsionen mentre viatgen a través del medi, cosa que fa necessària una anàlisi molt acurada per determinar com se n'ha de definir la velocitat.

Estudiarem el cas relativament senzill en què un senyal determinat ϕ es pot representar mitjançant la superposició d'ones planes monocromàtiques que es mouen en la mateixa direcció en un medi dispersiu caracteritzat per un índex de refracció dependent de la freqüència: $n = n(\omega)$. Escrivim, doncs,[11]

$$\phi(x,t) = \int_{-\infty}^{\infty} a(\omega) \exp\{i[k(\omega)x - \omega t]\} d\omega, \qquad (24)$$

on $k(\omega) = k(-\omega)$ i $a(-\omega) = a^*(\omega)$ (a^* és el complex conjugat de a) són els components o amplituds de Fourier de l'ona policromàtica. Fixem-nos que $\phi(x,t)$ és solució de l'equació d'ones (18) fet que, d'una banda, justifica el nom d'*ona policromàtica* que de vegades reben les expressions del tipus (24) i, de l'altra, implica que la freqüència i el nombre d'ones estan relacionats per $k = n(\omega)\omega/c$.

Una situació força freqüent a la pràctica és la d'una ona *quasi monocromàtica*, en la qual les amplituds $a(\omega)$ només difereixen apreciablement de zero en un rang relativament estret de freqüències entorn d'un valor ω_1 on l'amplitud presenta un màxim.[12] En aquest cas, el senyal lluminós representat per $\phi(x,t)$ també està força concentrat en una regió finita de l'espai i es parla de *grup*

[9] Per a les ones electromagnètiques, $v = c/\sqrt{\epsilon\mu}$, on ϵ i μ són, respectivament, la constant dielèctrica i la permeabilitat magnètica del medi. Per tant, $n = \sqrt{\epsilon\mu}$ és l'índex de refracció de la llum en el medi.

[10] Observem que, si el senyal de llum fos indefinit, és a dir, no s'acabés ni comencés mai, no podríem definir una velocitat de propagació, ja que en aquest cas l'única característica del moviment ondulatori és la fase. Per copsar la problemàtica que envolta la definició d'una velocitat de propagació dels senyals lluminosos, vegeu L. Brillouin (1960).

[11] En escriure l'equació (24) hem suposat que l'eix x és la direcció de propagació comuna de totes les ones monocromàtiques que constitueixen el senyal.

[12] Per exemple, si $a(\omega)$ fos una corba gaussiana estreta centrada a ω_1.

o *paquet d'ones* (vegeu la fig. 2). A més, si l'absorció i la dispersió del medi són petites, es pot identificar la velocitat del senyal amb l'anomenada *velocitat de grup*, que definirem una mica més endavant (vegeu l'eq. (27)).[13]

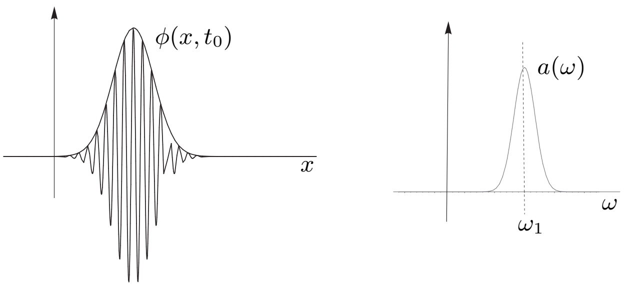

Figura 2: *Representació d'un paquet d'ones en un instant de temps donat t_0 i dels seus components de Fourier*

Suposem, doncs, un paquet d'ones on l'amplitud $a(\omega)$ presenta un màxim bastant pronunciat a una determinada freqüència ω_1, i cau ràpidament a zero fora d'aquest màxim. Si, a més, suposem que la dispersió és petita, llavors $k(\omega)$ variarà lentament amb ω i, dins la integral que apareix a (24), podrem fer l'aproximació lineal:

$$k(\omega) \simeq k_1 + \alpha(\omega - \omega_1) + \cdots ,$$

on $\alpha = dk/d\omega|_1$. Substituint l'aproximació lineal dins (24) i reorganitzant termes obtenim que

$$\phi(x,t) \simeq A(x,t)\exp\{i[k_1 x - \omega_1 t]\}, \qquad (25)$$

on

$$A(x,t) = \int_{-\infty}^{\infty} a(\omega)\exp\{i(\omega-\omega_1)(\alpha x - t)\}d\omega. \qquad (26)$$

En molts casos d'interès, $A(x,t)$ és una funció que varia lentament; en aquesta situació veiem a partir de (25) que el grup es pot considerar aproximadament com una ona de freqüència ω_1 modulada per una amplitud A que es distorsiona lentament. La velocitat amb què es desplaça el paquet, és a dir, la velocitat de grup v_g, *és la velocitat amb què es mou $A(x,t)$*. Fixem-nos que la dependència de A en l'espai i el temps es dóna únicament a través de la combinació $\alpha x - t$, és a dir, $A = A(\alpha x - t)$. Així doncs, el perfil del grup manté (aproximadament) la seva forma i es desplaça amb una velocitat $v_g = 1/\alpha$. És a dir,

$$v_g = \left.\frac{d\omega}{dk}\right|_1 . \qquad (27)$$

[13] Sembla que la idea de velocitat de grup fou proposada per Hamilton l'any 1839. La distinció entre velocitats de fase i de grup, així com la seva relació amb el problema de la mesura de la velocitat de la llum, és de Lord Rayleigh (1877).

La relació entre la velocitat de fase v i la velocitat de grup v_g la podem trobar derivant la relació $\omega = kv$:

$$v_g = v + k\frac{dv}{dk}. \qquad (28)$$

En un medi no dispersiu on v és independent de k, les velocitats de grup i de fase coincideixen.

Observem, finalment, que l'amplitud d'una ona s'associa a la densitat d'energia que transporta (el quadrat de l'amplitud és proporcional a la densitat d'energia). Així doncs, en l'aproximació emprada, *l'energia es propaga amb la velocitat de grup*, ja que aquesta és la velocitat amb la qual viatja l'amplitud. Tanmateix, això no sempre és així. Per exemple, en les anomenades *regions de dispersió anòmala*, la velocitat de grup pot arribar a superar la velocitat de la llum o, fins i tot, ser negativa. En aquests casos la velocitat de grup no té cap significat físic.

L'equació iconal

En un medi no homogeni, v i n depenen de la posició i l'equació (20), així com les equacions (22)-(23), no són solució de l'equació d'ones. En aquest cas, però, encara se cerquen solucions que mostrin la doble periodicitat que exhibeix l'ona plana monocromàtica. Una manera relativament senzilla d'aconseguir-ho és substituint, en el segon membre de (23), l'amplitud constant A i el terme lineal $nu \cdot r$ que apareix en l'exponencial, per funcions arbitràries de la posició. Així doncs, en un medi no homogeni cercarem solucions de l'equació d'ones de la manera següent:

$$\phi(\vec{r},t) = A(\vec{r})\exp\{ik_0[\mathcal{L}(\vec{r}) - ct]\}, \qquad (29)$$

on $A(\vec{r})$ i $\mathcal{L}(\vec{r})$ són funcions reals de la posició. Tot seguit veurem quines condicions han de satisfer aquestes funcions perquè l'equació (29) sigui solució de l'equació d'ones. Abans, però, observarem que les superfícies *fase = constant*, és a dir, els fronts d'ona, venen ara donats per l'equació:

$$\mathcal{L}(\vec{r}) - ct = \text{ constant}. \qquad (30)$$

Fixem-nos en l'analogia que hi ha entre els fronts d'ona determinats per aquesta equació i les superfícies $S =$ constant de la teoria de Hamilton-Jacobi:

$$W(\vec{r}) - Et = \text{ constant}, \qquad (31)$$

cosa que corrobora l'afirmació feta a la secció anterior: que les superfícies $S =$ constant es poden considerar com a fronts d'ona.

Les funcions $A(\vec{r})$ i $\mathcal{L}(\vec{r})$ que defineixen l'ona no homogènia (29) són funcions arbitràries, llavors, com podem determinar-les? Sabem que la pertorbació $\phi(\vec{r},t)$ ha de satisfer l'equació d'ones. Així doncs, substituïm

(29) dins (18) i, separant la part real de la imaginària, obtenim que

$$4\pi^2\left[|\vec{\nabla}\mathcal{L}|^2 - n^2\right] - \lambda_0^2\frac{\nabla^2 A}{A} = 0, \qquad (32)$$

$$\nabla^2\mathcal{L} + 2\frac{\vec{\nabla}A}{A}\cdot\vec{\nabla}\mathcal{L} = 0. \qquad (33)$$

Aquestes equacions que determinen $A(\vec{r})$ i $\mathcal{L}(\vec{r})$ també asseguren que l'expressió donada per l'equació (29) és solució de l'equació d'ones en un medi no homogeni on v i, per tant, n depenen de la posició.

En general, l'obtenció de les funcions $A(\vec{r})$ i $\mathcal{L}(\vec{r})$ mitjançant la solució exacta de les equacions (32) i (33) és molt complicada, per no dir impossible. És per això que intentarem trobar una solució aproximada. En aquesta direcció, recordem que el camp electromagnètic associat a la llum visible està caracteritzat per longituds d'ona molt petites, entre $4\cdot 10^{-5}$ cm i $7\cdot 10^{-5}$ cm. Podem, doncs, esperar que una bona aproximació a les lleis de la propagació de la llum es pot aconseguir si negligim la longitud d'ona. De fet, s'ha comprovat que aquest procediment resulta força adequat, ja que els fenòmens atribuïbles a desviacions de la teoria aproximada, com ara els fenòmens d'interferència i difracció, només es posen de manifest mitjançant experiments molt acurats. S'anomena *òptica geomètrica* la branca de l'òptica caracteritzada per negligir la longitud d'ona. En aquest cas, les lleis de l'òptica es poden formular en el llenguatge de la geometria i l'energia lluminosa es transporta mitjançant unes determinades corbes anomenades *raigs de llum*.

Anem, doncs, a resoldre les equacions (32)-(33) fent l'aproximació de l'òptica geomètrica i suposant, per tant, que la longitud d'ona és petita.[14]. Fent el límit $\lambda_0 \to 0$ en l'equació (32), obtenim que

$$|\vec{\nabla}\mathcal{L}|^2 = n^2, \qquad (34)$$

expressió coneguda com a *equació iconal* i que és l'equació bàsica de l'òptica geomètrica. Una vegada obtinguda la *funció iconal* $\mathcal{L}(\vec{r})$[15] després de resoldre l'equació (34), les superfícies $\mathcal{L}(\vec{r})$ = constant ens definiran els fronts d'ona i les *trajectòries lluminoses*, és a dir, els raigs de llum, seran les corbes perpendiculars als fronts d'ona.

El principi de Fermat

L'ortogonalitat entre els raigs de llum i les superfícies d'ona no és una propietat gens trivial. En un espai de més de dues dimensions, com és el nostre espai tridimensional, una família qualsevol de corbes (raigs) no és necessàriament perpendicular a una família de superfícies (fronts). En un sistema mecànic, l'ortogonalitat de les trajectòries amb les superfícies S = constant és una conseqüència directa de l'existència d'un principi variacional. Sense el principi de la mínima acció, la perpendicularitat de les trajectòries mecàniques no succeiria.

En òptica, la situació és completament anàloga i la propietat d'ortogonalitat és conseqüència d'un principi variacional: *el principi de Fermat* (1657). Considerem un raig de llum que es mou en un determinat medi amb un índex de refracció n. En un interval de temps dt i a causa de la propietat d'ortogonalitat, el raig lluminós s'haurà desplaçat *perpendicularment* entre dos fronts d'ona separats una distància $d\sigma$ (vegeu la fig. 1). Fixem-nos que qualsevol altra trajectòria que no s'hagués desplaçat perpendicularment d'un front a l'altre, hauria tardat un temps superior a la que ho fa ortogonalment, ja que la distància perpendicular és la mínima distància. Això ens porta directament al principi de Fermat del «camí més ràpid»: *les trajectòries lluminoses satisfan la propietat que, si un raig de llum viatja entre dos punts de l'espai, ho fa en el menor temps possible.*

Si tenim en compte que $dt = d\sigma/v = (n/c)d\sigma$ (vegeu l'eq. (14)), ens adonem que minimitzar el temps significa minimitzar la integral

$$I = \int_{t_1}^{t_2} \frac{n}{c}d\sigma,$$

i, com que c és constant, obtenim el principi de Fermat:

$$\delta\left(\int_{t_1}^{t_2} n d\sigma\right) = 0. \qquad (35)$$

L'analogia entre el principi de Fermat (35) i el principi de la mínima acció (1) es fa encara més evident si escrivim aquest últim en la forma anomenada *principi de Maupertuis* (1744), que és la manera en què es pot escriure el principi variacional per a una partícula que es mou en un camp conservatiu. En aquest cas, $L = T - V$ i, de la llei de la conservació de l'energia, tenim que $L = 2T - E$, on E és l'energia de la partícula. Com que E és constant, la variació de la integral d'acció $\int Ldt$ serà equivalent a la variació de la integral $2\int Tdt$. D'altra banda, el moment de la partícula és $p = mu$ on $u = dl/dt$ és la seva velocitat (dl és l'element de longitud de la trajectòria de la partícula). Així doncs, $T = p^2/2m = (1/2)p(dl/dt)$ i la integral a minimitzar és $2\int Tdt = \int pdl$. Reunint totes aquestes peces veiem que el moviment de la partícula ha d'obeir el principi variacional de Maupertuis:[16]

$$\delta\left(\int_{t_1}^{t_2} pdl\right) = 0. \qquad (36)$$

[14] La longitud d'ona és petita respecte a una escala de longituds on varia l'índex de refracció, és a dir, longituds d'ona que satisfan $\lambda|\vec{\nabla}n| \ll 1$.

[15] Del grec $\varepsilon\iota\kappa\omega\nu$, 'imatge´.

[16] Aquest principi és un cas particular del principi de Hamilton (1). Va ser proposat l'any 1744 per Maupertuis (1698–1759), que enuncià la hipòtesi universal que en tots els esdeveniments de la natura hi ha una certa magnitud, anomenada *acció*, que és mínima. Malauradament, sembla que el mateix Maupertuis no tenia prou habilitat matemàtica per formular aquest principi d'una manera operativa.

La semblança d'aquesta equació amb el principi de Fermat (35) és eloqüent.

Després d'aquesta digressió dins el món de l'òptica, estem en millors condicions d'aprofundir encara més l'analogia hamiltoniana i fer un gran pas endavant que ens obrirà les portes a una nova física.

La mecànica ondulatòria

Observem que l'equació iconal (34) té la mateixa forma que l'equació de Hamilton-Jacobi (12):

$$|\vec{\nabla} W|^2 = 2m[E - V(\vec{r})], \tag{37}$$

on la funció característica de Hamilton W fa el mateix paper que la iconal $\mathcal{L}$ i l'expressió $\sqrt{2m(E-V)}$ fa el paper d'índex de refracció. Així doncs, l'equació de Hamilton-Jacobi suggereix que la mecànica clàssica podria correspondre a un límit tipus òptica geomètrica (*i.e.*, longituds d'ona petites) d'un moviment ondulatori —diguem-ne una *mecànica ondulatòria*—, on els raigs ortogonals als fronts d'ona correspondrien a les trajectòries mecàniques, que són perpendiculars a les superfícies $S =$ constant.[17]

Si la mecànica clàssica és el límit, per a longituds d'ona petites, d'una certa mecànica ondulatòria, llavors *quines són les longituds d'ona associades al moviment*? I també, *quina és «l'equació d'ones mecànica» que dóna com a límit l'equació de Hamilton-Jacobi*? Observem de passada que, vista com una espècie d'òptica geomètrica, en el marc de la mecànica clàssica no es poden donar fenòmens que depenguin de la longitud d'ona, com ara les interferències i la difracció. Podem, no obstant això, especular quina podria ser l'equació d'ones que donés, com a cas límit, l'equació de Hamilton-Jacobi.[18] En aquest sentit, si W és l'anàleg de $\mathcal{L}$, llavors, recordant la relació donada per l'equació (9), $S = W - Et$ i, tenint en compte les equacions (29) i (30), *conjecturem que S ha de ser l'anàleg de la fase de l'ona mecànica*. Concretament, fem la hipòtesi que S és proporcional a la fase:

$$S = K \cdot \text{ fase}, \tag{38}$$

on K és una constant, de moment arbitrària, però que identificarem una mica més endavant. Tenint en compte l'equació (29), escrivim la fase de l'ona mecànica de la manera següent:

$$\text{fase } = k(\mathcal{L} - vt) = 2\pi\left(\frac{\mathcal{L}}{\lambda} - \nu t\right), \tag{39}$$

on $k = 2\pi/\lambda$ és el nombre d'ones, λ és la longitud d'ona, $\nu = v/\lambda$ és la freqüència i v és la velocitat de l'ona (totes aquestes magnituds fan referència a les ones mecàniques). Així doncs, la hipòtesi enunciada en l'equació (38) ens dóna

$$W(\vec{r}) - Et = 2\pi K\left(\frac{\mathcal{L}(\vec{r})}{\lambda} - \nu t\right). \tag{40}$$

Identificant la part espacial, obtenim la iconal de les ones mecàniques:

$$\mathcal{L}(\vec{r}) = \frac{\lambda}{2\pi K} W(\vec{r}), \tag{41}$$

mentre que la identificació de la part temporal de (40) ens dóna la relació entre l'energia i la freqüència:

$$E = 2\pi K\nu. \tag{42}$$

Però aquesta última relació coincideix amb la hipòtesi quàntica de Planck, $E = h\nu$, si identifiquem la constant arbitrària K, introduïda en la hipòtesi donada per l'equació (38), amb la constant reduïda de Planck:

$$K = \frac{h}{2\pi} \equiv \hbar. \tag{43}$$

Havent identificat tant la iconal com la freqüència de les ones mecàniques, podem ara trobar, de manera pràcticament immediata, quina és la longitud d'ona. Sabem que $\lambda = v/\nu$, on v és la velocitat de l'ona i ν és la freqüència. Però de (17) tenim que $v = E/p$, on p és el mòdul del moment de la partícula. D'altra banda, acabem de veure que $\nu = E/h$. En conseqüència,

$$\lambda = \frac{h}{p}, \tag{44}$$

que és la celebrada longitud d'ona de De Broglie.

Hem de dir que, des d'una perspectiva històrica, la longitud d'ona (44), proposada per Louis de Broglie l'any 1924, és anterior a l'establiment de la mecànica ondulatòria desenvolupada per Erwin Schrödinger l'any 1926 i de la qual es desprèn la hipòtesi (38), que nosaltres hem fet servir aquí per trobar la longitud d'ona associada a les ones mecàniques. Fem ara un parèntesi en la nostra exposició per donar un esbós de com es va arribar a l'equació (44) sens dubte, una fita fonamental, juntament amb l'analogia hamiltoniana, del desenvolupament de la mecànica ondulatòria.

La naturalesa dual de la llum va ser conjecturada per Einstein l'any 1905. La llum es propaga com una ona electromagnètica, però interacciona amb la matèria com si la seva energia estigués concentrada en «paquets»: els *quàntums* d'energia. Aquesta conjectura va ser verificada experimentalment l'any 1916 per les observacions rigoroses de Millikan sobre l'efecte fotoelèctric. La concepció dual de les partícules materials és deguda

[17] Això també explicaria l'analogia entre el principi de Hamilton de la mínima acció (en la versió de Maupertuis) i el principi de Fermat de l'òptica geomètrica. Si comparem els principis variacionals donats per les equacions (35) i (36), veiem que l'índex de refracció mecànic hauria de ser proporcional a p, el moment de la partícula, però de la llei de conservació de l'energia, $p^2/2m + V = E$, tenim que $p = \sqrt{2m(E-V)}$, cosa que completa l'analogia.

[18] La correspondència no pot ser biunívoca i exigeix conjectures, ja que, òbviament, l'òptica geomètrica està continguda en l'òptica ondulatòria però no a l'inrevés.

a Louis de Broglie, el qual avançà, l'any 1924, que si alguna longitud d'ona s'havia d'associar a una partícula amb moment p, de manera que fos invariant relativista, això només es podia fer amb la forma donada per l'equació (44).

L'analogia entre el principi de Fermat de l'òptica i el principi de Hamilton de la mecànica suggerí a De Broglie la necessitat d'aprofundir el paral·lelisme entre la dinàmica corpuscular i la propagació d'ones. Seguint aquesta línia de raonament, suposà que al moviment de qualsevol partícula material hi ha associat un paquet d'ones planes de tal manera que *la velocitat de la partícula és igual a la velocitat de grup*. Sigui m la massa i u la velocitat de la partícula. Se suposa que la freqüència de les ones ve donada per la llei de Planck $E = \hbar\omega$, on E és l'energia de la partícula. Així doncs,

$$\hbar\omega = \frac{mc^2}{\sqrt{1 - u^2/c^2}}.$$

Com que la velocitat u de la partícula és igual a la velocitat de grup, tenim que $u = d\omega/dk$ (vegeu (27)). Per tant,

$$dk = \frac{d\omega}{u} = \frac{mc^2}{\hbar u} d \left(1 - \frac{u^2}{c^2}\right)^{-1/2},$$

és a dir,

$$dk = \frac{mdu}{\hbar(1 - u^2/c^2)^{3/2}} = \frac{dp}{\hbar}, \qquad (45)$$

on

$$p = \frac{mu}{\sqrt{1 - u^2/c^2}}$$

és el moment de la partícula. Integrant l'equació (45), tenim que

$$p = \hbar k, \qquad (46)$$

que, després d'emprar la relació $k = 2\pi/\lambda$, ens dóna immediatament la longitud d'ona de De Broglie (44).

La velocitat de fase de l'ona de De Broglie és

$$v = \lambda\nu = \frac{h}{p} \cdot \frac{E}{h} = \frac{E}{p}.$$

Per a la partícula lliure relativista, $E/p = c^2/u$. Per tant,

$$v = \frac{c^2}{u},$$

que és la velocitat de fase de l'ona associada a la partícula. Observem que, per a fotons (i per a les altres partícules de massa en repòs nul·la), $v = u = c$.

Resumint el que hem vist fins ara, podem dir que una mecànica ondulatòria de la qual, per a longituds d'ona petites, resultés la mecànica clàssica, associaria a cada partícula amb energia E i moment p una freqüència donada per la llei de Planck:

$$\nu = \frac{E}{h}, \qquad (47)$$

i una longitud d'ona donada per la relació de De Broglie (44). Observem que, a aquesta conclusió, s'hi arriba suposant únicament que la funció principal de Hamilton de la partícula és proporcional a la fase de l'ona mecànica (cf. l'eq. (38)) i fent servir la hipòtesi quàntica de Planck només per identificar la constant de proporcionalitat amb la constant reduïda de Planck, $\hbar$.

L'equació de Schrödinger estacionària

Ara ja estem en condicions de poder donar resposta a la segona pregunta formulada a l'inici de la secció anterior: quina és l'equació d'ones que, per a longituds d'ona petites, té per límit l'equació de Hamilton-Jacobi?

A partir de les equacions (38) i (43) veiem que la fase de les ones mecàniques s'escriu de la manera següent:

$$\text{fase } = \frac{S}{\hbar} = \frac{W(\vec{r}) - Et}{\hbar}. \qquad (48)$$

Suposem també que existeix un camp d'ones la intensitat del qual indiqués la densitat de partícules, de la mateixa manera que la intensitat del camp electromagnètic ens dóna la densitat de fotons. Suposem, a més, que es tracta d'un camp escalar representat per una única funció escalar $\Psi(\vec{r}, t)$, la qual, d'acord amb les seves suposades propietats ondulatòries, escrivim amb la forma

$$\Psi(\vec{r}, t) = \Psi_0(\vec{r}) e^{iS(\vec{r},t)/\hbar}. \qquad (49)$$

Mitjançant l'equació (48), podem separar la dependència espacial de la temporal escrivint

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) e^{-iEt/\hbar}, \qquad (50)$$

on

$$\psi(\vec{r}) = \Psi_0(\vec{r}) e^{iW(\vec{r})/\hbar}. \qquad (51)$$

Òbviament, volem que $\Psi(\vec{r}, t)$ obeeixi l'equació d'ones

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} = v^2 \nabla^2 \Psi. \qquad (52)$$

Substituint l'expressió de la funció $\Psi(\vec{r}, t)$ donada per l'equació (50) dins l'equació (52), tenim que $\psi(\vec{r})$ satisfà l'equació

$$v^2 \nabla^2 \psi + \frac{E^2}{\hbar^2} \psi = 0. \qquad (53)$$

Substituint en aquesta expressió l'equació (16), que ens dóna la velocitat de l'ona mecànica associada a una partícula que es mou dins un potencial $V(\vec{r})$, veiem que $\psi(\vec{r})$ satisfà *l'equació de Schrödinger*:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + (E - V)\psi = 0. \qquad (54)$$

Com que és una equació independent del temps, podem interpretar l'equació de Schrödinger en el sentit que descriu el moviment estacionari de la partícula en un camp de forces. Però també podem igualment aplicar-la a un feix estacionari, en el qual apareixen moltes partícules, l'una darrere l'altra, en condicions idèntiques (aquest és el cas de l'òptica electrònica amb feixos d'electrons).

En qualsevol cas, sembla raonable suposar, d'acord amb la *interpretació estadística de Born*, que la intensitat de l'ona mecànica, la qual és proporcional al valor absolut de l'amplitud al quadrat, $|\Psi|^2 = \Psi\Psi^*$ (Ψ^* és el complex conjugat de Ψ), és també proporcional a la densitat de partícules o, el que és equivalent, $|\Psi|^2 dxdydz$ *és proporcional a la probabilitat que una partícula s'observi dins un element de volum* $dxdydz$ *centrat en el punt* $\vec{r} = (x, y, z)$.

Finalment, esmentarem que el potencial $V(\vec{r})$ pot tenir singularitats en certs punts o a l'infinit i aquests punts, i eventualment d'altres, seran punts singulars de la solució de l'equació diferencial (54). Però $\psi(\vec{r})$ ha de representar una ona en l'estat estacionari i ha d'estar, per tant, lliure de singularitats. En conseqüència, el mateix Schrödinger va establir la condició que *la solució de l'equació d'ones corresponent a un estat estacionari ha de ser univaluada, finita i lliure de singularitats*, fins i tot de les singularitats del potencial $V(\vec{r})$. Ara sabem que l'equació diferencial (54) té solucions d'aquesta mena només per a certs valors de la constant E, anomenats *valors propis*, i aquests són els únics valors que pot tenir l'energia de la partícula en l'estat estacionari.

Cloenda

El paral·lelisme conceptual entre les trajectòries dels raigs de llum i el moviment de les partícules materials va ser primer albirat al començament del segle XVIII per Jean Bernoulli (1667–1748), el qual intentà desenvolupar una teoria mecànica dels índexs de refracció. Passà més d'un segle fins que Hamilton (1805–1865) desenvolupà aquesta idea en adonar-se que els problemes de la mecànica i de l'òptica geomètrica podien tractar-se de manera unificada. Hamilton operà amb les funcions «principal» i «caraterística» tant dins de la mecànica com de l'òptica. Com hem vist, aquestes funcions tenen la propietat que, per simple diferenciació, es pot trobar la trajectòria de la partícula, així com el camí del raig òptic. A més, tant en l'òptica com en la mecànica, la funció característica satisfà el mateix tipus d'equació diferencial amb derivades parcials, la solució de la qual, amb condicions de contorn adequades, és equivalent a la solució de les equacions del moviment.

L'analogia hamiltoniana va fer un gran pas endavant quan Erwin Schrödinger (1887–1961), seguint idees prèvies de Louis de Broglie (1892–1987) i Albert Einstein (1879–1955),[19] es preguntà quin seria el moviment ondulatori que donaria com a límit la mecànica clàssica. Això, en especial, implicaria que hi ha una ona associada a cada partícula material. La caracterització d'aquest moviment ondulatori es pot fer de manera directa si se suposa que la fase de l'ona mecànica és proporcional a la funció principal de Hamilton. Seguint aquest camí, podem identificar ràpidament quines són les longituds d'ona i les freqüències de les ones mecàniques, així com trobar l'equació d'ones, que justament és l'equació de Schrödinger.

De la fusió, ara sí, completa, entre la mecànica clàssica i l'òptica en resultà una nova disciplina: la mecànica ondulatòria. Al seu torn, la unió (de fet, l'equivalència) de la mecànica ondulatòria i la mecànica de matrius i operadors, desenvolupada l'any 1925 per Heisenberg (1901–1976), Born (1882–1970), Jordan (1902–1980) i Dirac (1902–1984), donà lloc a la *mecànica quàntica*, que ha estat una de les revolucions científiques de més llarg abast del segle XX.

Apèndix: algunes extensions

Presentem en aquest apèndix algunes extensions rellevants del formalisme que hem desenvolupat en el text principal. Aquestes extensions es basen en l'analogia hamiltoniana, i alhora la completen. És per això que es considera d'un cert interès incloure-les en aquest article. Malauradament, el nivell tècnic d'exposició és un xic més elevat[20] i, en una primera lectura, es pot prescindir perfectament d'aquesta secció sense perdre's res essencial del que és l'objectiu principal d'aquest treball.

Generalització de l'equació de Schrödinger

L'equació de Schrödinger (54) és vàlida per a una partícula que es mou dins un camp de forces independent del temps (*i.e.*, conservatiu). Però quina és l'equació de Schrödinger d'un sistema mecànic arbitrari (per exemple, un sistema de partícules) que, en el cas més general, pot ser no conservatiu?

Considerem, doncs, un sistema mecànic no conservatiu amb n graus de llibertat amb un hamiltonià que té la forma:

$$H(\vec{q}, \vec{p}, t) = \sum_{k,l} b_{kl}(\vec{q}, t) p_k p_l + V(\vec{q}, t), \qquad (55)$$

on b_{kl} és una matriu difinida positiva. En aquest cas general, l'equació de Hamilton-Jacobi és (vegeu l'eq. (7))

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \sum_{k,l} b_{kl}(\vec{q}, t) \frac{\partial S}{\partial q_k} \frac{\partial S}{\partial q_l} + V(\vec{q}, t) = 0. \qquad (56)$$

Seguint la hipòtesi de Schrödinger, *suposarem que la fase de l'ona mecànica és proporcional a la funció*

[19] El mateix Schrödinger, en un dels seus articles de l'any 1926, diu textualment: «la meva teoria va inspirar-se en Louis de Broglie, *Ann. de Physique* (10) 3, p. 22, 1925 (*Theses*, Paris, 1924), i en uns comentaris breus però d'una visió extraordinària d'Albert Einstein, *Berl. Ber.*, 1925, p. 9 *et seq.*». Vegeu SCHRÖDINGER (1982), pàg. 46.

[20] El que segueix està basat en idees desenvolupades a SCHRÖDINGER (1982) i WHITTAKER (1987) (vegeu la bibliografia).

principal de Hamilton. En conseqüència, suposarem que la funció d'ona del sistema és

$$\Psi(\vec{q},t) = \exp\left\{A(\vec{q},t) + iS(\vec{q},t)/\hbar\right\}, \qquad (57)$$

on l'amplitud de l'ona mecànica ve donada per $\Psi_0(\vec{q},t) = e^{A(\vec{q},t)}$. Derivant (57), obtenim que

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial q_k \partial q_l} = \left\{\frac{\partial^2 A}{\partial q_k \partial q_l} + \frac{\partial A}{\partial q_k}\frac{\partial A}{\partial q_l} + \frac{i}{\hbar}\left[\frac{\partial^2 S}{\partial q_k \partial q_l}\right.\right.$$
$$\left.\left. + \frac{\partial A}{\partial q_k}\frac{\partial S}{\partial q_l} + \frac{\partial A}{\partial q_l}\frac{\partial S}{\partial q_k}\right] - \frac{1}{\hbar^2}\frac{\partial S}{\partial q_k}\frac{\partial S}{\partial q_l}\right\}\Psi. \qquad (58)$$

Si tenim en compte que $\hbar$ és molt petita ($\hbar = 1{,}055 \cdot 10^{-34}$ Js), llavors tots els termes del segon membre de (58) seran molt petits comparats amb l'últim terme. Així doncs,

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial q_k \partial q_l} \simeq -\frac{1}{\hbar^2}\left(\frac{\partial S}{\partial q_k}\frac{\partial S}{\partial q_l}\right)\Psi. \qquad (59)$$

D'altra banda, la derivada temporal de la funció d'ona (57) és

$$\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \left[\frac{\partial A}{\partial t} + \frac{i}{\hbar}\frac{\partial S}{\partial t}\right]\Psi,$$

i, considerant que $\hbar$ és molt petita, tenim que

$$\frac{\partial\Psi}{\partial t} \simeq \frac{i}{\hbar}\frac{\partial S}{\partial t}\Psi. \qquad (60)$$

Si sustituïm dins l'equació de Hamilton-Jacobi (56), les expressions $(\partial S/\partial q_k)(\partial S/\partial q_l)$ i $\partial S/\partial t$ donades respectivament per les equacions (59) i (60), veiem que la funció d'ona $\Psi(\vec{q},t)$ satisfà l'equació

$$\sum_{k,l} b_{kl}(\vec{q},t)\frac{\partial^2\Psi}{\partial q_k \partial q_l} - \frac{1}{\hbar^2}V(\vec{q},t)\Psi + \frac{i}{\hbar}\frac{\partial\Psi}{\partial t} = 0, \qquad (61)$$

que és l'equació de Schrödinger en aquest cas general.

Abans de continuar, val la pena recordar que la mecànica clàssica i, per tant, l'equació de Hamilton-Jacobi (56) s'obtenen de la mecànica ondulatòria per a longituds d'ona petites. Però, de la relació de De Broglie, $\lambda = h/p$, veiem que, per a valors arbitraris del moment, el límit $\lambda \to 0$ és equivalent a fer $h \to 0$. Això dóna consistència a l'ús de les aproximacions (59) i (60), basades en el fet que $\hbar$ és molt petita, per fer-ne la substitució dins l'equació clàssica de Hamilton-Jacobi.

Anem a escriure l'equació de Schrödinger (61) d'una manera més compacta i suggerent. Reescrivim (61) amb la forma:

$$-\hbar^2\sum_{k,l} b_{kl}(\vec{q},t)\frac{\partial^2\Psi}{\partial q_k \partial q_l} + V(\vec{q},t)\Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t},$$

o, de manera equivalent,

$$\left[\sum_{k,l} b_{kl}(\vec{q},t)\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q_k}\right)\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q_l}\right) + V(\vec{q},t)\right]\Psi$$
$$= i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}. \qquad (62)$$

Però de l'expressió de el hamiltonià donada per l'equació (55) veiem que, formalment,

$$\sum_{k,l} b_{kl}(\vec{q},t)\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q_k}\right)\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q_l}\right) + V(\vec{q},t)$$
$$= H\left(\vec{q}, \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\vec{q}}, t\right).$$

Així doncs, (62) s'escriu

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = H\left(\vec{q}, \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\vec{q}}, t\right)\Psi, \qquad (63)$$

que és *l'equació general de Schrödinger*, vàlida per a qualsevol sistema mecànic amb un hamiltonià amb la forma general donada per l'equació (55). Fixem-nos que (63) és l'equació que obtindríem fent els reemplaçaments

$$\vec{p} \longrightarrow \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\vec{q}} \qquad E \longrightarrow -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}$$

en l'equació de l'energia $H(\vec{q},\vec{p},t) = E$ i després operant sobre la funció d'ona Ψ.

Ja per acabar observem que, per a un sistema conservatiu, (63) s'escriu

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = H\left(\vec{q}, \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\vec{q}}\right)\Psi. \qquad (64)$$

En aquest cas, busquem solucions de (64) que representin ones harmòniques de freqüència $\nu = E/h$:

$$\Psi(\vec{q},t) = \psi(\vec{q})e^{-iEt/\hbar}. \qquad (65)$$

Substituint dins (64), veiem que $\psi(\vec{q})$ satisfà l'equació

$$H\left(\vec{q}, \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\vec{q}}\right)\Psi = E\Psi. \qquad (66)$$

De manera més explícita:

$$\hbar^2\sum_{k,l} b_{kl}(\vec{q})\frac{\partial^2\psi}{\partial q_k \partial q_l} + [E - V(\vec{q})]\psi = 0. \qquad (67)$$

Finalment, si el sistema consisteix en una única partícula de massa m, llavors $b_{kl} = \delta_{kl}/2m$ (δ_{kl} és la delta de Kronecker) i (67) es redueix a l'equació de Schrödinger estacionària (54).

Paquets d'ona i moviment clàssic

Vegem, mitjançant un exemple concret, com la solució de l'equació de Schrödinger està relacionada amb el moviment clàssic del sistema. Evidentment, tal com va ser formulat per De Broglie i hem comentat en les seccions anteriors, el moviment clàssic d'una partícula ha d'estar associat no a una ona sinó a un *paquet d'ones*. Fou el mateix Schrödinger que, en un treball de l'any 1926 titulat «La transició contínua de la micro a la macromecànica»,[21] mostrà com es pot construir, per a l'oscil·lador harmònic, un paquet d'ones amb una amplitud molt concentrada entorn d'un punt determinat que es correspon exactament amb el moviment clàssic de l'oscil·lador.

L'equació de Schrödinger per a l'oscil·lador harmònic unidimensional de massa m i freqüència ω és

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi}{\partial q^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2\Psi.$$

Es pot veure fàcilment, mitjançant substitució directa, que una solució d'aquesta equació és

$$\Psi(q,t) = \exp\big\{-i\omega t/2 + K(2m\omega/\hbar)e^{i\omega t}q \\ -(m\omega/2\hbar)q^2 - K^2\left(1-e^{2i\omega t}\right)/2\big\},$$

on K és una constant arbitrària. Separant la part real de la part imaginària de l'exponent, podem escriure

$$\Psi(q,t) = A(q,t)e^{-i\varphi(q,t)}, \tag{68}$$

on

$$A(q,t) = \exp\left\{-m\omega\left(q - a\cos\omega t\right)^2/2\hbar\right\}, \tag{69}$$

i

$$\varphi(q,t) = \omega t/2 + K\big[q(2m\omega/\hbar)^{1/2} \\ -K\cos\omega t\big]\sin\omega t, \tag{70}$$

on

$$a = K(2\hbar/m\omega)^{1/2}. \tag{71}$$

Si comparem l'equació (68) amb l'equació (25) veiem clarament que $\Psi(q,t)$ representa un paquet d'ones d'amplitud A i fase φ. Fixem-nos que l'amplitud donada per l'equació (69) és una corba gaussiana que en cada instant t està centrada en el punt

$$q = a\cos\omega t.$$

Així doncs, el valor màxim de l'amplitud del paquet d'ones es desplaça com si fos un oscil·lador harmònic clàssic de freqüència ω i amplitud a, l'energia del qual seria $E = (1/2)ma^2\omega^2$ o, mitjançant (71), $E = K^2\hbar\omega$. Sabem, però, que l'energia d'un oscil·lador quàntic de freqüència ω és $E = (n+1/2)\hbar\omega$ $(n = 0,1,2,\cdots)$, la qual cosa ens suggereix d'escriure la constant arbitrària K de la manera següent:

$$K^2 = n + 1/2, \tag{72}$$

on $n = 0,1,2,...$ és un nombre natural arbitrari.

D'altra banda ja hem vist que, segons el punt de vista de la mecànica quàntica, $\Psi\Psi^*$ és la densitat de probabilitat de trobar l'oscil·lador en una posició q en un instant t. En el nostre cas de (68) i (69) tenim que

$$\Psi\Psi^* = \exp\left\{-\frac{(q-a\cos\omega t)^2}{\hbar/m\omega}\right\}. \tag{73}$$

Recordem que $\hbar$ és molt petita; així doncs, si K és molt gran de manera que a sigui finita (vegeu (71)), llavors la densitat de probabilitat $\Psi\Psi^*$ serà pràcticament zero, excepte quan el numerador de l'argument de l'exponencial sigui zero, és a dir, quan $q = a\cos\omega t$, *que és precisament l'equació del moviment de l'oscil·lador clàssic*. Observem finalment que un valor de K elevat implica, a causa de l'equació (72), un nombre quàntic n molt gran. En altres paraules, *recuperem la dinàmica clàssica en el límit de grans nombres quàntics*, que no és més que el *principi de correspondència* de Bohr.

Agraïments

Voldria agrair especialment a Josep Llosa i Luis Navarro les seves nombroses discussions i suggeriments. El meu agraïment també a Josep Perelló i Santi Vallmitjana per la seva lectura crítica del manuscrit.

Bibliografia

BORN, M., *The Mechanics of the Atom*, F. Ungar (New York, 1960). Versió original alemanya, 1924.
BORN, M., *Problems of Atomic Dynamics*, MIT Press (Cambridge, 1970). 1a ed. 1926.
BORN, M. i WOLF, E., *Principles of Optics*, 7a ed. Cambridge University Press (Cambridge, 1999).
BRILLOUIN, L., *Wave Propagation and Group Velocity*, Academic Press (New York, 1960).
GOLDSTEIN, H., *Classical Mechanics*, 2a ed. Addison-Wesley (Massachusetts, 1981).
LANCZOS, C., *The Vatiational Principles of Mechanics*, 4a ed. Dover (New York, 1986).
LANDAU, L. D. i LIFSHITZ, E. M., *The Classical Theory of Fields*, 4a ed. Pergamon Press (Oxford, 1985).
SCHRÖDINGER, E., *Collected Papers on Wave Mechanics*, Chelsea (New York, 1982).
WHITTAKER, E., *A History of the Theories of Aether and Electricity*, vol. II, American Institute of Physics (New York, 1987).

[21] Reproduït a SCHRÖDINGER (1982), pàg. 41–44.