Fonaments matemàtics de la Mecànica Quàntica

1. Espais vectorials:
   Espais i subespais, combinacions lineals, sistema generador, base, dimensió, components d'un vector en una base
2. Producte escalar
   La notació bracket de Dirac, norma, ortonormalitat de vectors
3. Operadors
   3.1. Concepte d'operador
   3.2. Operadors lineals
   3.3. Representació matricial
   3.4. Operadors hermítics
   3.5. Equacions de valors i vectors propis
      Un exemple pràctic
      Algunes demostracions
   3.6. La resolució de la identitat
   3.7. Àlgebra d'operadors
   3.8. El mètode de separació de variables

1. Espais vectorials

Espai vectorial *V* sobre el cos *K*

Siguin dos conjunts V i K, el segon dels quals té estructura de cos.
Si es defineixen dues operacions $(K,+,\cdot)$:

- La suma, + , o operació interna: $V\times V\rightarrow V$
- El producte, · , o operació externa: $K\times V\rightarrow V$

i si per a tot $\boldsymbol{a},\boldsymbol{b},\boldsymbol{c}\in V$ i $\alpha,\beta\in K$, es compleixen les propietats següents:

Respecta a la operació suma:

1) Commutativa: $\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}=\boldsymbol{b}+\boldsymbol{a}$
2) Associativa: $(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b})+\boldsymbol{c}=\boldsymbol{a}+(\boldsymbol{b}+\boldsymbol{c})$
3) Existència d'un element neutre $\boldsymbol{0}$ tal que $\boldsymbol{a}+\boldsymbol{0}=\boldsymbol{a}$
4) Per a cada element de $\boldsymbol{V}$ existència d'un element oposat tal que $\boldsymbol{a}+(-\boldsymbol{a})=\boldsymbol{0}$

Respecta a la operació producte

5) Propietat de la unitat en el cos K: $1\boldsymbol{a}=\boldsymbol{a}$
6) Propietat associativa: $(\alpha\cdot\beta)\boldsymbol{a}=\alpha(\beta\boldsymbol{a})$
7) Propietat distributiva respecta a la suma dels elements de K: $(\alpha+\beta)\boldsymbol{a}=\alpha\boldsymbol{a} + \beta\boldsymbol{a}$
8) Propietat distributiva respecta a la suma dels elements de V: $\alpha(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b})=\alpha\boldsymbol{a} + \alpha\boldsymbol{b}$

es diu que V és un **espai vectorial** sobre el cos K.

K és ha de ser un cos, que generalment és el cos dels nombres complexes, encara que en moltes aplicacions pràctiques es restringeix al cos dels números reals.

Als elements d'un espai vectorial se'ls anomena **vectors**. Alguns exemples de vectors d'espais vectorials diversos són

- Els vectors de R^2, per exemple el (2,-1).
- Els vectors de R^3, per exemple el (2,-1,0).
- Els vectors de R^n, per exemple el (2,-1,...,0).
- Els polinomis de grau igual o inferior a 3 i amb coeficients reals: $a+bx+cx^2+dx^3$.
- Les matrius de dimensió $n\times m$.
- Les funcions que admeten una expansió en sèrie de Taylor: e^x, $\sin x$, ...

Per nosaltres, el darrer exemple és paradigmàtic. En farem un ús extensiu. Aquestes funcions són vectors d'un espai vectorial específic anomenat **espai de Hilbert**. No en domarem els detalls particulars que defineixen formalment aquest espai.

La notació dels vectors és variada, un vector es pot denotar com $\boldsymbol{a}$, $\vec{a}$, $|a\rangle$, entre altres.

La manera en què representarem els vectors és especificant la funció, generalment amb una lletra grega, i emprant la notació:

$$\Psi,\ \phi,\ \ldots,$$

o bé

$$|\Psi\rangle,\ |\phi\rangle,\ldots.$$

A aquesta darrera forma d'expressar un vector se l'anomena un **ket**. Més endavant s'aclarirà l'origen d'aquest nom.

Subespai vectorial *S*

$\boldsymbol{S} \in \boldsymbol{V}$ és subespai vectorial si

$\forall \; |\chi\rangle$, $|\xi\rangle \in \boldsymbol{S}$ i $\alpha \in \boldsymbol{K}$ es compleix

- $|\chi\rangle + |\xi\rangle \in \boldsymbol{S}$
- $\alpha|\chi\rangle \in \boldsymbol{S}$

Combinació lineal

Si $\{|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle, ..., |\phi_n\rangle\} \in V$ i $\{c_1, c_2, ..., c_n\} \in K$, llavors el vector

$$|\Psi\rangle = c_1|\phi_1\rangle + c_2|\phi_2\rangle + ... + c_n|\phi_n\rangle = \sum_{i=1}^{n} c_i|\phi_i\rangle .$$

es diu que és **combinació lineal** dels vectors $|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle, ..., |\phi_n\rangle$.

Sistema generador

Un conjunt de vectors $\{|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle, ..., |\phi_n\rangle\} \in V$ és *sistema generador* si a partir de les seves combinacions lineals es poden generar *tots* els vectors que pertanyen a *V*. És a dir,

$$\forall \; |\Psi\rangle \in V \; \exists \{c_1, c_2, ..., c_n\} \in K \;\; | \;\; |\Psi\rangle = \sum_{i=1}^{n} c_i|\phi_i\rangle .$$

Dependència i independència lineal

Sigui $|0\rangle$ el vector nul d'un espai vectorial. Si la igualtat

$$|0\rangle = \sum_{i=1}^{n} c_i|\phi_i\rangle$$

implica que c_1=c_2=...=c_n=0, es diu que el conjunt de vectors $\{|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle, ..., |\phi_n\rangle\} \in V$ és **lliure** o **linealment independent**. En cas contrari (si cap la possibilitat que algun coeficient c_i sigui diferent de zero) es diu que el conjunt de vectors és **lligat** o **linealment dependent**.

Exercici: Llegir la frase que queda truncada entre les planes 10 i 11 de la tercera edició del llibre "Molecular Quantum Mechanics" de P.W.Atkins i R.S. Friedman editada per Oxford Univ. Press. Quin error hi ha?

Base i dimensió

Un conjunt de vectors $\{|\phi_1\rangle,|\phi_2\rangle,\ldots,|\phi_n\rangle\} \in V$ es diu que és una *base de V* si és un sistema generador lliure.

Això implica que, donat qualsevol vector de *V*, la manera d'expressar-lo com a combinació lineal dels vectors de la base $B=\{|\phi_1\rangle,|\phi_2\rangle,\ldots,|\phi_n\rangle\}$ és única, és a dir,

$$Si\ \exists\{c_1,c_2,\ldots,c_n\}\in K \mid |\Psi\rangle=\sum_{i=1}^{n} c_i|\phi_i\rangle \qquad \text{(I)}$$

i

$$si\ \exists\{d_1,d_2,\ldots,d_n\}\in K \mid |\Psi\rangle=\sum_{i=1}^{n} d_i|\phi_i\rangle \qquad \text{(II)}$$

el conjunt $B=\{|\phi_1\rangle,|\phi_2\rangle,\ldots,|\phi_n\rangle\}$ és base $\Rightarrow$ $\{c_1,c_2,\ldots,c_n\}=\{d_1,d_2,\ldots,d_n\}$.

La demostració és simple: restant (I) i (II) s'obté $|0\rangle=\sum_{i=1}^{n}(c_i-d_i)|\phi_i\rangle$, però atès que el conjunt de base és linealment independent, els coeficients d'aquesta darrera expressió han de ser zero, la qual cosa implica que $c_i=d_i$ per tot valor de *i*.

Es demostra que totes les bases d'un mateix espai o subespai vectorial tenen el mateix número d'elements, que aquí denotem per *n*. És per això que *n* s'anomena la **dimensió** de l'espai vectorial *V*.

A la pràctica, manipularem espais de dimensió finita, tot i això, en general, els espais vectorials involucrats en la teoria de la Mecànica Quàntica, els espais de Hilbert, són de dimensió infinita. Si bé ens trobarem amb algunes demostracions que involucrin un número infinit de vectors de base, no desenvoluparem la teoria matemàtica que formalitza aquest tipus d'espais vectorials, entre altres raons pel fet que això no és trivial en alguns casos.

Components d'un vector en una base. Isomorfisme amb els vectors de R^n

Donada l'expressió d'un vector $|\psi\rangle$ en termes del elements d'una base $B = \{|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle, \ldots, |\phi_n\rangle\}$:

$$|\psi\rangle = c_1|\phi_1\rangle + c_2|\phi_2\rangle + \ldots + c_n|\phi_n\rangle = \sum_{i=1}^{n} c_i|\phi_i\rangle,$$

diem que els coeficients c_1, c_2, ..., c_n són les *components* del vector $|\psi\rangle$ en la base B.

Les components del vector es solen col·leccionar en forma de vector de R^n, i així identifiquem (isomorfisme) el ket $|\psi\rangle$ amb el vector de components:

$$|\psi\rangle \quad \leftrightarrow \quad \boldsymbol{c} = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix}.$$

Cal recordar sempre que, en identificar un ket amb un vector de R^n, sempre hi ha una base subjacent que expandeix el subespai on pertany el ket.

També s'ha de recordar que, donada una base, el vector de components del ket en aquesta base *és única*. Tot i això, donat un subespai vectorial, el nombre de bases que l'expandeixen és infinit. Per aquesta raó, en especificar un ket a través de les components *sempre* cal indicar quina base B es pren de referència.

Exercicis:

Considera l'espai vectorial del polinomis reals de coeficients reals d'ordre inferior o igual a 2 i definits en tot R. Donat el ket $|\psi\rangle = 1 + x + x^2$, digues quines són les seves components en la base

a) $B_1 = \{|\phi_1\rangle = 1, |\phi_2\rangle = x, |\phi_3\rangle = x^2\}$

b) $B_3 = \{|\phi_1\rangle = 1 + x + x^2, |\phi_2\rangle = 7x + 9x^2, |\phi_3\rangle = -2 + x - x^2\}$

c) $B_2 = \{|\phi_1\rangle = 9x + 3x^2, |\phi_2\rangle = 7 - 8x + 9x^2, |\phi_3\rangle = -2 + x - x^2\}$

Solució: a) El primer cas és trivial. Les components seran les del vector $\boldsymbol{c}^T$=(1,1,1). b) Quelcom semblant podem dir pel segon cas. Les components seran les del vector $\boldsymbol{c}^T$=(1,0,0). c) Per solucionar el darrer cas cal aplicar el mètode general que consisteix en resoldre un sistema d'equacions lineals. Cal plantejar la igualtat

$$|\psi\rangle = c_1|\phi_1\rangle + c_2|\phi_2\rangle + c_3|\phi_3\rangle$$

$$1 + x + x^2 = c_1(9x + 3x^2) + c_2(7 - 8x + 9x^2) + c_3(-2 + x - x^2)$$

Per tal que aquesta equació es compleixi per a tot valor de x, cal que s'igualin els coeficients de les diferents potències de x. Això origina el sistema que segueix:

$$\begin{cases} 1 = 0c_1 + 7c_2 - 2c_3 \\ 1 = 9c_1 - 8c_2 + 1c_3 \\ 1 = 3c_1 + 9c_2 - 1c_3 \end{cases}$$

la solució del qual és c_1=1/6, c_2=0 i c_3=-1/2. Així, les components seran les del vector $\boldsymbol{c}^T$=(1/6,0,-1/2).

Considera l'espai vectorial de les funcions contínues definides en *R*. Donat el ket $|\psi\rangle = e^x + 3\cos x$, digues quines són les seves components en la base

a) $B_1 = \{|\phi_1\rangle = e^x, |\phi_2\rangle = \cos x\}$

b) $B_2 = \{|\phi_1\rangle = e^x + \cos x, |\phi_2\rangle = -4\cos x\}$

Quines són les components dels vectors que formen una base donades en termes de la mateixa base?

Considera el vector de R^2 u=(1,3) així com una base de dit subespai *B*={(1,0),(1,1)}

a) Comprova que *B* és realment una base d'R^2.
b) Expressa el vector *u* com a combinació lineal dels vectors de la base *B*. Quines son les components del vector *u* en dita base ? Fes-ne una representació gràfica.
c) Quin angle formen els vectors de la base *B* entre ells ? Fes el càlcul analític i comprova-ho gràficament.

Denotem com a $P_2(x)$ al subespai vectorial format per tots els polinomis reals de variable real de grau igual o menor que 2. Considera el vector $p(x)=1-x^2$ de dit subespai així com la base $B=\{1, x, x^2\}$

a) Comprova que *B* és realment una base de $P_2(x)$.
b) Expressa el vector $p(x)$ com a combinació lineal dels vectors de la base *B*. Quines són les components del vector $p(x)$ en dita base ?

Denotem com a M_2 al subespai vectorial format per totes les matrius reals de dimensió 2x2. Considera el vector $A = \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 2 & 3 \end{pmatrix}$ de dit subespai.

a) Quina és la base canònica de M_2 ?
b) Dóna una base *B* de M_2 que no sigui la canònica.
c) Expressa el vector *A* com a combinació lineal dels vectors de la base *B*.
d) Comenta l'isomorfisme que hi ha entre les matrius de M_2 i els vectors deR^4.

2. Producte escalar

Bras i kets. La notació bracket de Dirac

Hem definit un **ket** com el propi vector d'un espai vectorial, per exemple, $|\phi\rangle$.
Podem entendre el **bra** com l'element homòleg al ket però en l'*espai dual*, l'espai de les aplicacions lineals. La notació d'un bra és $\langle\phi|$.

Espais amb producte intern: el producte escalar hermitià

Si V és espai vectorial sobre el cos K, es defineix el producte escalar hermitià entre dos vectors $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$ de V com una aplicació externa

$$\begin{array}{ccccc} V & \times & V & \rightarrow & K \\ \boldsymbol{a} & , & \boldsymbol{b} & \rightarrow & (\boldsymbol{a},\boldsymbol{b}) \end{array}$$

que compleix els axiomes següents:

1) $(\boldsymbol{a},\boldsymbol{b}) = (\boldsymbol{b},\boldsymbol{a})^*$
2) $(\boldsymbol{a},\alpha\boldsymbol{b}) = \alpha(\boldsymbol{a},\boldsymbol{b})$
3) $(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b},\boldsymbol{c}) = (\boldsymbol{a},\boldsymbol{c})+(\boldsymbol{b},\boldsymbol{c})$

si $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$ i $\boldsymbol{c} \in V$ i $\alpha \in K$.

Si alhora es compleix que

$$(\boldsymbol{a},\boldsymbol{a}) \geq 0 \ \forall \boldsymbol{a} \in \boldsymbol{V} \quad \text{i} \quad (\boldsymbol{a},\boldsymbol{a})>0 \text{ si } \boldsymbol{a}\neq\boldsymbol{0}$$

es diu que s'ha definit un producte escalar hermitià *definit positiu*.

A partir dels axiomes 1 i 2 es demostra que

$$(\alpha\boldsymbol{b},\boldsymbol{a}) = (\boldsymbol{a},\alpha\boldsymbol{b})^* = [\alpha(\boldsymbol{a},\boldsymbol{b})]^* = \alpha^*(\boldsymbol{a},\boldsymbol{b})^* = \alpha^*(\boldsymbol{b},\boldsymbol{a})$$

i

$$(\alpha\boldsymbol{b},\boldsymbol{a}) = \alpha^*(\boldsymbol{b},\boldsymbol{a})$$

que escrivim com

$$(\alpha\boldsymbol{a},\boldsymbol{b}) = \alpha^*(\boldsymbol{a},\boldsymbol{b}),$$

on hem bescanviat els papers dels vectors $\boldsymbol{a}$ i $\boldsymbol{b}$ per ajustar més el criteri de notació a la dels axiomes enunciats més amunt.

Dels axiomes també en podem deduir que es compleix la relació $(\boldsymbol{c},\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}) = (\boldsymbol{c},\boldsymbol{a})+(\boldsymbol{c},\boldsymbol{b})$. Pel fet que es compleix aquesta igualtat i l'axioma 3, el producte escalar es diu que és una funció bilineal.

La notació del producte escalar es pot fer també de vàries maneres, les més comunes són:

$$(\boldsymbol{a},\boldsymbol{b}),\ \boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b}$$

i

$$\langle \boldsymbol{a} | \boldsymbol{b} \rangle .$$

La darrera notació és la que emprarem nosaltres més freqüentment. És a dir, el producte escalar sorgeix en juxtaposar un bra amb un ket.

Exercici: enunciar els axiomes del producte escalar emprant la notació bracket de Dirac.

Exemples de productes escalars:

- Producte escalar entre vectors de R^n.
- Les integrals entre polinomis de coeficients i variable real: $\langle P | Q \rangle = \int_0^1 P(x) Q(x) dx$.
- Les integrals entre funcions vectors imaginàries de quadrat integrable: $\langle \chi | \phi \rangle = \int \chi^* \phi \, dV$. A aquesta integral l'anomenem integral de **solapament** o de **recobriment** entre les funcions χ i ϕ.

El darrer exemple ens il·lustra quina és la definició més usual de producte escalar emprada en la Teoria Quàntica: s'efectua la integral entre dos funcions, la de l'esquerra, la que prové del bra, es conjuga i la integració es fa en tot l'espai de definició de les funcions. Podem veure fàcilment com es compleix la condició de conjugació (axioma 1 del producte escalar):

$$\langle\chi|\phi\rangle^* = \left[\int \chi^*\phi\, dV\right]^* = \int (\chi^*\phi)^*\, dV = \int (\chi^*)^*\phi^*\, dV = \int \chi\phi^*\, dV = \int \phi^*\chi\, dV = \langle\phi|\chi\rangle .$$

Per altra banda, en analitzar l'estructura del producte escalar, veiem una de els característiques del bra: en juxtaposar-lo a un ket, ens retorna un escalar (per això es diu producte escalar!). És per això que el bra s'ha d'entendre com pertanyent a l'espai de les aplicacions lineals que es poden generar sobre els kets. A aquest espai se l'anomena *espai dual*.

Matriu de la mètrica

Donada una base ordenada de dimensió n, $B = \{|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle, \ldots, |\phi_n\rangle\}$, el conjunt de productes escalars ordenats entre funcions de base es poden col·leccionar en forma de matriu,

$$\begin{aligned}\boldsymbol{S} &= \{S_{ij} = \langle\phi_i|\phi_j\rangle\} \\ &= \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & \cdots & S_{1n} \\ S_{21} & S_{22} & \cdots & S_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ S_{n1} & S_{n2} & \cdots & S_{nn} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \langle\phi_1|\phi_1\rangle & \langle\phi_1|\phi_2\rangle & \cdots & \langle\phi_1|\phi_n\rangle \\ \langle\phi_2|\phi_1\rangle & \langle\phi_2|\phi_2\rangle & \cdots & \langle\phi_2|\phi_n\rangle \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \langle\phi_n|\phi_1\rangle & \langle\phi_n|\phi_2\rangle & \cdots & \langle\phi_n|\phi_n\rangle \end{pmatrix},\end{aligned}$$

es tracta de la **matriu de la mètrica** en aquella base i es sol denotar amb la lletra ***S***. En química, aquesta matriu es coneix amb el nom de **matriu de solapaments** o **matriu de recobriments**. Si la base de funcions està ortonormalitzada, aquesta matriu és la identitat, $\boldsymbol{S}=\boldsymbol{I}$. En general, però, això no sempre és així. Tot i això, en la nomenclatura que es desenvolupa aquí, generalment es considera que la base de funcions està ortonormalitzada. En cas contrari ja s'indicarà això explícitament.

Norma d'un vector

Definim la **norma** d'un vector *v* com el terme numèric real

$$N_v = |\boldsymbol{v}| = \|\boldsymbol{v}\| = +\sqrt{\langle \boldsymbol{v} | \boldsymbol{v} \rangle} \,.$$

En termes de notació en brackets, definim la norma d'un ket $|\phi\rangle$ com el terme numèric real

$$N_\phi = |\phi| = \|\phi\| = +\sqrt{\langle \phi | \phi \rangle} \,.$$

Exercici: demostrar que el producte escalar $\langle \phi | \phi \rangle$ sempre és real i que sempre admet el càlcul de la seva arrel quadrada.

Es diu que un vector està **normalitzat** quan té norma la unitat.

Exercici: demostrar que si una funció $|\phi\rangle$ no està normalitzada, la funció $|\phi\rangle_N = \dfrac{1}{\sqrt{N_\phi}}|\phi\rangle = \dfrac{1}{\langle \phi | \phi \rangle}|\phi\rangle$ sí que ho està.

Pel que diem, doncs, les funcions o kets normalitzables són les de **quadrat integrable** o, més ben dit, de norma al quadrat integrable, és a dir, les que presenten un valor finit de la integral $\langle \phi | \phi \rangle$. Una condició necessària perquè una funció sigui normalitzable és, doncs, que quan es fan tendir a infinit els valors numèrics de les seves variables de les quals depèn, aquesta funció tendeixi a zero.

A la norma d'una funció també se l'anomena **mòdul**. Tot i això, el concepte de mòdul, en alguns contexts, està associat a la generalització de la idea de valor absolut d'un número complex (del mòdul del número complex, valgui la redundància), el qual pot ser el valor que prengui una funció d'ona *en un punt espacial concret*. Nosaltres considerarem el primer significat, per tant serà equivalent parlar de norma o de mòdul. Si alguna vegada el concepte de mòdul es fa en relació al seu segon significat, no hi haurà confusió pel fet que caldrà especificar en quin punt de l'espai s'avalua el valor absolut d'una funció complexa.

Exercici resolt: Avaluar el mòdul o norma de la funció $|\phi\rangle = e^{-x}$ definida en l'interval [0,∞). Quant val el mòdul d'aquesta funció en el punt x=1? Normalitzar la funció original.

Solució: El mòdul o norma de la funció val

$$|\phi| = \|\phi\| = \sqrt{\langle \phi | \phi \rangle} = \sqrt{\int_0^\infty \left(e^{-x}\right)^* e^{-x} dx} = \sqrt{\int_0^\infty e^{-2x} dx} = \sqrt{\frac{1}{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \,.$$

Aquest valor numèric només depèn de la funció i del seu interval de definició. És el concepte que emprarem més sovint. En base a aquest resultat, podem normalitzar la funció $|\phi\rangle$. Hem dit que la funció normalitzada s'obté com

$$|\phi\rangle_N = \frac{1}{|\phi|}|\phi\rangle = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{2}}}|\phi\rangle = \sqrt{2}|\phi\rangle = \sqrt{2}e^{-x} \,.$$

En canvi, el mòdul de la funció e^{-x} en el punt *x* és $|\phi|_x = \sqrt{\left(e^{-x}\right)^* e^{-x}} = \sqrt{e^{-x}e^{-x}} = \sqrt{e^{-2x}} = e^{-x}$ i en el punt *x*=1 val $|\phi|_{x=1} = e^{-1}$. Aquest valor depèn del punt concret on s'avalua la funció.

Donades les funcions $f(x)=x$ i $g(x)=x^2$ i definint el producte escalar entre dos funcions reals arbitràries F i G com $<F,G>=\int_0^1 F(x)G(x)dx$, contesta a les preguntes següents:

a) Troba l'expressió general pel producte escalar entre les dues funcions x^n i x^m.
b) Calcula la matriu de la mètrica associada al conjunt de base $\{f,g\}$.
c) Demostra que dita matriu és definida positiva.
d) Normalitza les funcions *f* i *g*.
e) Quin angle formen les funcions *f* i *g* entre elles ? És rellevant la normalització en aqueset sentit ?

En un espai funcional s'ha definit el producte escalar entre dues funcions *f* i *g* següent: $<f,g>=\int_0^\infty f(x)g(x)dx$.

Donat el conjunt de funcions $B=\{f(x)=e^{-x}$, $g(x)=xe^{-2x}\}$, troba'n un altre d'ortonormalitzat. Una manera de fer-ho és mitjançant el mètode de Gram-Schmidt: cal prendre la primera funció i normalitzar-la, llavors, es construeix una segona funció imposant que sigui combinació lineal de les dues originals i es normalitza.

Sol.: Per exemple $C=\left\{\chi_1=\sqrt{2}e^{-x},\chi_2=e^{-x}\sqrt{\frac{128}{17}}\left(\frac{9}{2}xe^{-2x}-1\right)\right\}$.

La relació d'Euler

Es compleix que

$$\begin{cases} e^{i\alpha} = \cos\alpha + isin\alpha \\ e^{-i\alpha} = \cos\alpha - isin\alpha \end{cases} \quad \text{i} \quad \begin{cases} \cos\alpha = \frac{1}{2}\left(e^{i\alpha} + e^{-i\alpha}\right) \\ sin\alpha = \frac{1}{2i}\left(e^{i\alpha} - e^{-i\alpha}\right) \end{cases}.$$

Aquestes igualtat s'originen a partir de les expressions en forma de sèrie de Taylor de les funcions implicades.

Exercici: demostrar que la constant de normalització de la funció complexa $\left|\phi\right\rangle = e^{i\alpha}$ és $(2\pi)^{\frac{-1}{2}}$. Considerar que el rang de definició de la variable α és [0,2π).

Conjunt de vectors ortogonals

Es diu que un conjunt de vectors és ortogonal quan tots els productes escalars que es poden fer entre les parelles distintes de vectors sempre són nul·les. Això ho denotem així

$$\left\langle \phi_i \middle| \phi_j \right\rangle = 0 \quad \forall\, i{\neq}j \quad \Leftrightarrow \quad \text{Conjunt ortogonal}$$

El símbol delta de Kronecker

La *funció delta de Kronecker* és un funció bivaluada que es defineix com:

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & si \quad i = j \\ 0 & si \quad i \neq j \end{cases}$$

Conjunt de vectors ortonormalitzats

Un conjunt de vectors està ortonormalitzat quan tots els vectors estan normalitzats i, alhora, són ortogonals entre ells:

$$\left\langle \phi_i \middle| \phi_j \right\rangle = \delta_{ij} \quad \Leftrightarrow \quad \text{Conjunt ortonormalitzat.}$$

Generalment, les funcions de base que emprarem estaran normalitzades i, freqüentment, ortonormalitzades. Aquesta condició s'ha de controlar en el moment de formular alguns aspectes de la teoria quàntica. Normalment, es desenvolupen els conceptes suposant que, de forma subjacent, la base de representació dels kets és una base ortonormal. Almenys, això és el que procurarem fer aquí per simplificar les expressions.

Exercicis:

Considerar dues funcions ket $\left|\alpha\right\rangle$ i $\left|\beta\right\rangle$ que, en la mateixa base de dimensió n, $B = \left\{\left|\phi_1\right\rangle, \left|\phi_2\right\rangle, \ldots, \left|\phi_n\right\rangle\right\}$, tenen els vectors de components $\boldsymbol{a}=(a_1,a_2,\ldots,a_n)$ i $\boldsymbol{b}=(b_1,b_2,\ldots,b_n)$, respectivament. Expressar el producte escalar $\left\langle\alpha\middle|\beta\right\rangle$ en funció de les dades d'aquest enunciat tot considerant que la base B és

a) arbitrària
b) ortonormal

Les expressions dels kets en termes d'una combinació lineal dels vectors de base són:

$$\left|\alpha\right\rangle = \sum_{i=1}^{n} a_i \left|\phi_i\right\rangle \quad \text{i} \quad \left|\beta\right\rangle = \sum_{i=1}^{n} b_i \left|\phi_i\right\rangle .$$

El producte escalar és

$$\left\langle\alpha\middle|\beta\right\rangle = \left\langle \sum_{i=1}^{n} a_i \left|\phi_i\right\rangle \middle| \sum_{i=1}^{n} b_j \left|\phi_j\right\rangle \right\rangle = \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} a_i^* \left\langle \phi_i \middle| \phi_j \right\rangle b_j .$$

Si els productes escalars entre funcions de base s'ordenen en forma de forma de matriu, $\boldsymbol{S} = \left\{ S_{ij} = \left\langle \phi_i \middle| \phi_j \right\rangle \right\}$, el producte escalar genèric és

$$\langle\alpha|\beta\rangle = \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} a_i^* S_{ij} b_j \ .$$

que es pot expressar matricialment com el producte

$$\langle\alpha|\beta\rangle = \boldsymbol{a}^T \boldsymbol{S}\boldsymbol{b} \, .$$

Si la base està ortogonalitzada, la matriu de la mètrica és la matriu identitat, ***S***=***I***, i llavors el producte escalar coincideix (isomorfisme) amb l'habitual producte escalar entre vectors de R^n:

$$\langle\alpha|\beta\rangle = \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} a_i^* \delta_{ij} b_j \ = \sum_{i=1}^{n} a_i^* b_i \ = \boldsymbol{a}^T \boldsymbol{b} \, .$$

3. Operadors

3.1. Concepte d'operador

Abans d'entrar a l'apartat dels postulats de la mecànica quàntica, caldrà introduir els conceptes de:

- operadors
- linealitat
- equacions seculars de valors i vectors propis

Operador és qualsevol entitat, generalment matemàtica, que indica fer alguna operació (fins i tot no fer res) sobre una altre entitat anomenada *operand*.

Un operador matemàtic s'escriu a l'esquerra de l'operand. Podem pensar en els exemples d'operadors matemàtics de la taula següent:

Operació	**Operador**	**Operand**	**Notació i resultat sobre l'operand**
No fer res	$1\cdot$	x	x
Sumar una unitat	$1+$	x	$1+x$
Multiplicar per x	$x\cdot$	y	$x\cdot y$
Avaluar una arrel quadrada	$\sqrt{\ }$	x	$\sqrt{x}$
Derivar respecta x	$D_x=d/dx$	$f(x)$	$(d/dx)f=df/dx$
Doble derivació	$D_x^2=(d/dx)^2=d^2/dx^2$	$f(x)$	$(d^2/dx^2)f=d^2f/dx^2$
Integrar a la recta real	$\int ...dx$	$f(x)$	$\int f(x)dx$
Efectuar un sumatori	$\sum_i$	a_i	$\sum_i a_i$
Producte matricial	la matriu $\boldsymbol{A}$	el vector $\boldsymbol{x}$	el vector $\boldsymbol{Ax}$
Càlcul del vector gradient	*nabla* (o *del*) $\nabla = \frac{\partial}{\partial x}\vec{i} + \frac{\partial}{\partial y}\vec{j} + \frac{\partial}{\partial z}\vec{k}$	$f(x,y,z)$	$\mathrm{gra}\ f = \nabla f = \frac{\partial f}{\partial x}\vec{i} + \frac{\partial f}{\partial y}\vec{j} + \frac{\partial f}{\partial z}\vec{k}$
Càlcul laplacià	*laplacià* (nabla al quadrat o *del al quadrat*) $\nabla\nabla = \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$	$f(x,y,z)$	$\nabla^2 f = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2}$

Moltes vegades, els operadors es denoten posant sobre ells un accent circumflex. Per exemple l'operador A el denotarem com $\hat{A}$.

3.2. Operadors lineals

Es diu que un operador $\hat{A}$ és **lineal** quan, donat un escalar a i dues funcions $|\phi\rangle$ i $|\varphi\rangle$ que depenen de les mateixes variables, es compleix que

1) $\hat{A}\left(c|\phi\rangle\right) = c\hat{A}|\phi\rangle$.
2) $\hat{A}\left(|\phi\rangle + |\varphi\rangle\right) = \hat{A}|\phi\rangle + \hat{A}|\varphi\rangle$.

Exercici: Quins dels operadors que es donen a la taula de més amunt són lineals?

Habitualment, per nosaltres, un operador no és res més que una aplicació lineal que projecta funcions de l'espai de Hilbert cap a altres funcions del mateix espai.

$$\begin{array}{cccc} \hat{A} : & V & \rightarrow & V \\ & |\phi\rangle & \rightarrow & \hat{A}|\phi\rangle \end{array}$$

Aquest és el cas dels operadors multiplicatius o de derivació.

3.3. Representació matricial d'un operador en termes d'una base

Es defineix element de matriu com el terme

$$\langle \phi | \hat{H} | \chi \rangle = \int \phi^* \hat{H} \chi \, dV \, .$$

En aquesta expressió, doncs, l'operador $\hat{H}$ opera sobre el ket χ, el resultat és un altre ket, $\hat{H}\chi$, que es multiplica pel conjugat de ϕ. La nova funció així obtinguda s'integra en tot l'espai.

Sigui la base de vectors $B = \{|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle, \ldots, |\phi_n\rangle\}$. El conjunt ordenat de tots elements de matriu

$$\begin{pmatrix} \langle \phi_1 | \hat{H} | \phi_1 \rangle & \langle \phi_1 | \hat{H} | \phi_2 \rangle & \cdots & \langle \phi_1 | \hat{H} | \phi_n \rangle \\ \langle \phi_2 | \hat{H} | \phi_1 \rangle & \langle \phi_2 | \hat{H} | \phi_2 \rangle & \cdots & \langle \phi_2 | \hat{H} | \phi_n \rangle \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \langle \phi_n | \hat{H} | \phi_1 \rangle & \langle \phi_n | \hat{H} | \phi_2 \rangle & \cdots & \langle \phi_n | \hat{H} | \phi_n \rangle \end{pmatrix}$$

es coneix amb el nom de **representació matricial de l'operador $\hat{H}$ en la base *B***. Per comoditat, aquesta matriu també es pot escriure com

$$\begin{pmatrix} \langle 1 | \hat{H} | 1 \rangle & \langle 1 | \hat{H} | 2 \rangle & \cdots & \langle 1 | \hat{H} | n \rangle \\ \langle 2 | \hat{H} | 1 \rangle & \langle 2 | \hat{H} | 2 \rangle & \cdots & \langle 2 | \hat{H} | n \rangle \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \langle n | \hat{H} | 1 \rangle & \langle n | \hat{H} | 2 \rangle & \cdots & \langle n | \hat{H} | n \rangle \end{pmatrix} \quad \text{o, simplement,} \quad \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \cdots & H_{1n} \\ H_{21} & H_{22} & \cdots & H_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{n1} & H_{n2} & \cdots & H_{nn} \end{pmatrix}.$$

Exercici: Quina és la representació matricial de l'operador $\hat{x} = x$ en la base de funcions reals $\{1, x, x^2\}$ definides en l'interval [0,1] i que pertanyen a un espai vectorial proveït d'un producte escalar definit com $\langle f | g \rangle = \int_0^1 f^* g \, dx$?

Les matrius, doncs, també són operadors. Generalment actuen sobre vectors columna de la dimensió adequada als que multipliquen per l'esquerra. Per exemple, hi ha una matriu 2×2 que actua sobre els vectors columna de dimensió 2 i que té com a efecte que els multiplica per 2. Aquesta matriu es

$$\begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{pmatrix}$$

Per exemple,

$$\begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -3 \\ 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -6 \\ 4 \end{pmatrix} = 2 \begin{pmatrix} -3 \\ 2 \end{pmatrix}.$$

La obtenció dels elements de matriu es fa en base a la definició del producte escalar definit en aquell espai. Per veure això només cal pensar que l'aplicació d'un operador sobre un ket $|\chi\rangle$ origina un altre ket del mateix espai vectorial, $|\varphi\rangle$, per exemple:

$$\hat{H} | \chi \rangle = | \varphi \rangle .$$

Llavors, podem escriure de forma explícita com un element de matriu s'obté a partir d'un producte escalar:

$$\left\langle \phi \middle| \hat{H} \middle| \chi \right\rangle = \int \phi^* \hat{H}\chi \, dV = \int \phi^* \left(\hat{H}\chi\right) dV = \left\langle \phi \middle| \hat{H}\chi \right\rangle = \left\langle \phi \middle| \varphi \right\rangle .$$

Donada una base, la representació de l'operador identitat constitueix la **matriu de la mètrica**.

3.4. Operadors hermítics

Un operador $\hat{A}$ es diu que és hermític si satisfà la condició

$$\langle \chi | \hat{A} | \phi \rangle = \langle \phi | \hat{A} | \chi \rangle^*$$

per a qualsevol parella de funcions.

En conseqüència, la representació matricial d'un operador hermític és una matriu hermítica:

$$\langle \phi_i | \hat{A} | \phi_j \rangle = \langle \phi_j | \hat{A} | \phi_i \rangle^* \quad \Leftrightarrow \quad A_{ij} = A_{ji}^* \quad , \quad \forall\, i, j.$$

és a dir,

$$A = A^+ ,$$

on definim l'operació de conjugació-transposició matricial com

$$A^+ \equiv \left(A^*\right)^T \equiv \left(A^T\right)^* .$$

En el cas de treballar en el cos dels números reals, la matriu és simplement simètrica:

$$A = A^T .$$

Una matriu simètrica, doncs, és un cas particular de matriu hermítica.

3.5. Equacions de valors i vectors propis. Equacions seculars

Donat un operador $\hat{A}$, es diu que el ket $|\phi\rangle$ és una de les seves **funcions pròpies** si es compleix que, en operar $\hat{A}$ sobre el ket, el resultat és un múltiple de mateix ket, és a dir, si

$$\hat{A}|\phi\rangle = \lambda|\phi\rangle .$$

En aquest cas, es diu també que l'escalar λ és el **valor propi** de $\hat{A}$ associat a la funció pròpia $|\phi\rangle$.

Al conjunt de valors propis d'un operador se l'anomena **espectre** de dit operador. Si els valors propis de l'espectre es poden fer correspondre amb un subconjunt dels nombres enters, es diu que l'espectre és discret i numerable. Si, en canvi, cal recórrer a un interval de nombres reals, es diu que l'espectre és continu. Hi ha operadors que tenen una part de l'espectre discreta i l'altra contínua. Aquest curs només considerarem els espectres discrets.

Es diu que un valor propi és **degenerat** quan hi ha dues o més funcions pròpies linealment independents entre elles que tenen associat el mateix valor propi. Es diu llavors que aquestes funcions pròpies estan degenerades. La degeneració del valor propi és el número màxim de funcions pròpies linealment independents entre elles que podem compartir aquest valor propi.

Exercici: Demostrar que qualsevol combinació lineal de funcions pròpies degenerades d'un operador és també funció pròpia de l'operador amb el mateix valor propi.

En relació al resultat de l'exercici anterior, es demostra que el conjunt de funcions pròpies d'un operador amb el mateix valor propi formen un subespai vectorial de Hilbert. És el que es coneix amb el nom de *subespai propi* corresponent a aquell valor propi.

Exemple 1:

Podem resoldre l'equació de valors i vectors propis de l'operador derivada respecta a la variable *x*. Cal resoldre la següent equació diferencial:

$$\hat{D}_x|\phi\rangle = \lambda|\phi\rangle \text{, és a dir, } \frac{d}{dx}\phi(x) = \lambda\phi(x).$$

En altres paraules, serà funció pròpia de l'operador $\hat{D}_x$ aquella que, una vegada derivada respecte a *x*, doni un múltiple d'ella mateixa. El factor de proporcionalitat, λ, és precisament el valor propi.

Es pot comprovar que una solució a l'equació diferencial anterior és $|\phi\rangle = e^{\lambda x}$ on $\lambda \in R$ és el valor propi. En aquest cas, l'operador disposa d'infinites funcions pròpies amb un valor propi real.

Exemple 2:

Podem comprovar que la funció $|\phi\rangle = 3\cos(2x)$ és funció pròpia de l'operador d^2/dx^2:

$$\frac{d^2}{dx^2}|\phi\rangle = \frac{d^2}{dx^2}[3\cos(2x)] = \frac{d}{dx}\frac{d}{dx}[3\cos(2x)] = \frac{d}{dx}[-6sin(2x)] = -12\cos(2x).$$

Per tant, podem escriure que

$$\frac{d^2}{dx^2}|\phi\rangle = -4[3\cos(2x)] = -4|\phi\rangle$$

i, alhora, veiem que el valor propi associat a aquesta funció és –4.

Com a exercici es proposa comprovar que l'operador derivada segona té com a funcions pròpies la funció exponencial i la sinusoidal.

Exemple 3:

La matriu 2×2 $\hat{A} = \boldsymbol{A} = \begin{pmatrix} 1 & -3 \\ -3 & 1 \end{pmatrix}$ és un operador que actua sobre els vectors de dimensió 2 i en retorna un altre també de dimensió 2. Per exemple:

$$\begin{pmatrix} 1 & -3 \\ -3 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} -1 \\ 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -7 \\ 5 \end{pmatrix}.$$

Es proposa comprovar que un conjunt de vectors i valors propis d'aquesta matriu és

$$|\phi_1\rangle = \boldsymbol{v}_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \text{ amb } \lambda_1\text{=-2} \qquad \text{i} \qquad |\phi_2\rangle = \boldsymbol{v}_2 = \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \text{ amb } \lambda_2\text{=4.}$$

3.5.1. Un exemple pràctic. Com es fa per buscar els vectors i valors propis d'un operador?

En química quàntica, el problema general de cercar els vectors i valors propis d'un operador esdevé equivalent a solucionar una equació diferencial: l'equació d'Schrödinger.

Atès que sempre se sol treballar amb una base de vectors finita, cada operador té associada la seva representació matricial. En aquest cas, el problema de recerca dels vectors i valors propis es redueix en trobar els d'una matriu quadrada. Ens dedicarem, doncs, a comentar com es fa aquest càlcul.

Donada la matriu $\boldsymbol{A}$, la recerca dels seus valors i vectors propis és equivalent a resoldre l'equació matricial o **equació secular**[1] que segueix:

$$\boldsymbol{Av} = \lambda \boldsymbol{v} \,,$$

la qual es pot escriure com

$$\boldsymbol{Av} = \lambda \boldsymbol{Iv} \quad \Leftrightarrow \quad \boldsymbol{Av} - \lambda \boldsymbol{Iv} = \boldsymbol{0} \,,$$

on $\boldsymbol{I}$ és la matriu identitat de la dimensió adequada. Per tant, l'equació a resoldre és

$$(\boldsymbol{A} - \lambda \boldsymbol{I})\boldsymbol{v} = \boldsymbol{0} \,.$$

Obtenim, doncs, una equació lineal homogènia. Es demostra que les solucions no trivials requereixen el compliment de la condició

$$Det(\boldsymbol{A} - \lambda \boldsymbol{I}) = |\boldsymbol{A} - \lambda \boldsymbol{I}| = 0 \,.$$

Aquesta és la condició que, a la pràctica, sempre imposem. Prenent com a exemple la matriu 2×2 donada més amunt, tenim

$$0 = \left| \begin{pmatrix} 1 & -3 \\ -3 & 1 \end{pmatrix} - \lambda \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \right| = \begin{vmatrix} 1-\lambda & -3 \\ -3 & 1-\lambda \end{vmatrix} = (1-\lambda)^2 - 9 \,.$$

Aquesta equació de segon grau té com a solucions els valors propis que ja hem esmentat més amunt:

$$\lambda_1 = -2 \quad \text{i} \quad \lambda_2 = 4.$$

Així, a la pràctica, primer es localitzen els valors propis. Una vegada es coneixen, es torna a plantejar, per a cadascun d'ells, l'equació secular i això permetrà esbrinar quins són els vectors propis corresponents. Per exemple, pel primer valor propi, l'equació secular queda

$$(\boldsymbol{A} - \lambda_1 \boldsymbol{I})\boldsymbol{v} = \boldsymbol{0} \quad \Rightarrow \quad \left[\begin{pmatrix} 1 & -3 \\ -3 & 1 \end{pmatrix} - (-2) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix},$$

que és

$$\begin{pmatrix} 1-(-2) & -3 \\ -3 & 1-(-2) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} 3 & -3 \\ -3 & 3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

En haver imposat la condició de determinant zero, de les equacions que en resulten com a mínim una és redundant. L'equació rellevant en el nostre exemple és

---

[1] Es diu equació secular perquè les va introduir per primera vegada C. F. Gauss en estudiar les òrbites dels planetes amb dades que tenia de varis segles.

$3x$-$3y$=0, la qual cosa indica que s'ha de complir que x=y

Per tant, els vectors propis associats al valor propi λ_1=-2 són els de la forma

$$\boldsymbol{v}_1 = \begin{pmatrix} x \\ x \end{pmatrix}.$$

Pel que veiem, un vector propi sempre queda indeterminat, com a mínim, per una constant multiplicativa. En aquest cas, dues formes vàlides pel vector són

$$\boldsymbol{v}_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \text{ o bé } \boldsymbol{v}_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

El darrer vector està **normalitzat**. La condició de normalització s'empra molt en la teoria quàntica.

Es proposa al lector efectuar els càlculs corresponents a cercar el vector propi corresponent al valor propi λ_2=4.

Atès que, en general, un operador està associat a un conjunt numerable de valors i vectors propis, moltes vegades s'escriu l'equació secular especificant un índex que recorre les diferents parelles de paràmetres. Per exemple, en treballar amb una base de dimensió n, la representació matricial de l'operador és una matriu $n\times n$ i escrivim

$$\boldsymbol{Av}_i = \lambda_i \boldsymbol{v}_i, \quad \forall i=1,2,...,n$$

o, en termes d'operadors i en la notació funcional o de kets,

$$\hat{A}|\phi_i\rangle = \lambda_i|\phi_i\rangle, \quad \forall i$$

on cada funció pròpia $|\phi_i\rangle$ és una combinació lineal de les n funcions de base. És clar que, en general, i per obtenir resultats exactes, la dimensió de la base hauria de ser infinita. Generalment, quan l'escriptura es fa en termes de kets es sol entendre que, formalment, això és així. En els càlculs numèrics pràctics, però, sempre emprarem una base truncada finita.

Per altra part, en el context de la notació vectorial, és possible agrupar tots els valors i vectors propis de forma adequada en matrius, de tal manera que una sola equació matricial contempla tot el conjunt de valors i vectors propis:

$$\boldsymbol{AV} = \boldsymbol{V}\Delta.$$

En aquesta notació, la matriu $\boldsymbol{V}$ és la que conté, en forma de vectors columna, tots els vectors propis:

$$\boldsymbol{V} = (\boldsymbol{v}_1, \boldsymbol{v}_2, \boldsymbol{v}_3, ...).$$

És a dir, si cada vector propi és un vector columna del tipus

$$\boldsymbol{v}_i = \begin{pmatrix} v_{1i} \\ v_{2i} \\ \vdots \\ v_{ni} \end{pmatrix}, \ \forall i=1,2,...,n,$$

la matriu $\boldsymbol{V}$ és

$$\boldsymbol{V} = \begin{pmatrix} v_{11} & v_{12} & \cdots & v_{1n} \\ v_{21} & v_{22} & \cdots & v_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ v_{n1} & v_{n2} & \cdots & v_{nn} \end{pmatrix}.$$

Alhora, la matriu Δ és diagonal i col·lecciona, de forma ordenada i en correspondència amb la matriu $\boldsymbol{V}$, tots els valors propis:

$$\Delta = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \lambda_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \lambda_n \end{pmatrix}.$$

Es proposa al lector aplicar aquest tipus de notació a l'exemple numèric que s'ha desenvolupat més amunt.

Diagonalitzar una matriu és equivalent a cercar una nova base de representació, és a dir, fer un **canvi de base**, de tal manera que la representació matricial de l'operador en la nova base sigui diagonal.

Exercici: En una base ortonormalitzada, la representació matricial d'un operador $\hat{A}$ és

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

Troba els seus valors i vectors propis. De quina dimensió és la base emprada?

Solució: Els valors propis són 2,0,0 i –2. De forma respectiva, els vectors propis transposats i normalitzats són (1/2,1/2,1/2,1/2), (1/2,1/2,-1/2,-1/2), (1/2,-1/2,-1/2,1/2) i (1/2,-1/2,1/2,-1/2). Aquests vectors estan indeterminats per un factor de fase, com per exemple, un signe.

El conjunt de valors i vectors propis d'un operador o una matriu constitueix la **descomposició espectral** d'aquell operador o matriu.

Exercici: coneguda la descomposició espectral d'un operador $\hat{A}$, $\left\{\left|\phi_i\right\rangle, a_i\right\}$, demostrar que si un ket $\left|\psi\right\rangle$ té com a components en la base d'aquest vectors els coeficients c_1, c_2, ..., l'aplicació de l'operador sobre aquest ket es pot calcular com $\left|\psi\right\rangle = \sum_i a_i c_i \left|\phi_i\right\rangle$.

Exercici: en relació a l'exercici precedent, demostrar que l'operador $\hat{A}$ es pot representar com la suma de projectors . Nota: si cal, emprar la notació matricial i el fet que, veient quin és el resultat d'aplicar l'operador sobre els seus vectors propis, ja es determina quin serà el resultat d'aplicar l'operador sobre qualssevol ket expandit en la base de vectors propis (veure exercici anterior).

Exercici:

En aquest exercici es comprova que, donada una base finita de vectors i la representació matricial d'un operador en aquesta base, la diagonalització numèrica de la matriu és *equivalent* a cercar les funcions pròpies de l'operador. Aquest procediment és molt emprat en els càlculs de la química i la física quàntiques.

Sigui el subespai vectorial generat per la base de vectors

$$B = \left\{ |\phi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}(\cos x + \cos 2x), |\phi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}(\cos x - \cos 2x) \right\},$$

les funcions del qual estan definides en l'interval $x \in [0,2\pi)$. En aquest subespai s'ha definit el producte escalar entre dues funcions $|\varphi\rangle$ i $|\xi\rangle$ que hi pertanyen com

$$\langle \varphi | \xi \rangle = \int_0^{2\pi} \varphi \xi \, dx .$$

Es coneixen els següents resultats integrals:

$$\int_0^{2\pi} \cos^2 x \, dx = \int_0^{2\pi} \cos^2 2x \, dx = \pi \quad \text{i} \quad \int_0^{2\pi} \cos x \cos 2x \, dx = 0 .$$

Considera l'operador $\hat{A} = \dfrac{d^2}{dx^2}$ i contesta a les preguntes que segueixen:

a) Comprova que els vectors de la base *B* estan ortonormalitzats.

b) Quina és la representació matricial, $\boldsymbol{A}$, de l'operador $\hat{A}$ en aquesta base? Solució: $\boldsymbol{A} = \begin{pmatrix} \frac{-5}{2} & \frac{3}{2} \\ \frac{3}{2} & \frac{-5}{2} \end{pmatrix}$.

c) L'operador $\hat{A}$ és hermític en aquest subespai?

d) Quins són els valors i vectors propis de la matriu $\boldsymbol{A}$? Solució: λ_1=-1 amb $\boldsymbol{v}_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$ o qualsevol múltiple d'ell i λ_2=-4 amb $\boldsymbol{v}_2 = \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$ o qualsevol múltiple d'ell.

e) Els vectors propis són els conjunts de components de les funcions pròpies de l'operador $\hat{A}$ en la base *B*. Quines són les funcions ket a les que representen?

f) Comprova que les funcions pròpies kets són ortogonals entre elles. Succeeix el mateix amb els vectors de components propis?

g) Comprova analíticament y emprant la notació funcional (no la vectorial) que les funcions pròpies expressades en forma de ket són funcions pròpies de l'operador $\hat{A}$. Amb quins valors propis?

h) Digues quina és la representació matricial de l'operador $\hat{A}$ en la base dels vectors propis.

3.5.1. Algunes demostracions

Es pot demostrar matemàticament que els operadors hermítics compleixen que:

1) Els seus valors propis són sempre reals (tot i que les seves funcions pròpies no tenen perquè ser-ho).
2) Les seves funcions pròpies associades a valors propis distints són ortogonals. És a dir, si $|\phi_1\rangle$ i $|\phi_2\rangle$ són dues funcions pròpies d'un mateix operador hermític, $\hat{A}$, i que tenen associats valors propis distints,

$$\begin{cases} \hat{A}|\phi_1\rangle = a_1|\phi_1\rangle \\ \hat{A}|\phi_2\rangle = a_2|\phi_2\rangle \end{cases} \quad ; \quad a_1 \neq a_2 \, ,$$

llavors,

$$\langle\phi_1|\phi_2\rangle = \langle\phi_2|\phi_1\rangle = 0 \, .$$

3) El seu conjunt de vectors propis és complert, és a dir, que expandeixen a totes les funcions sobre les que pot actuar l'operador. Així, el conjunt de vectors propis d'un operador hermític és una base del subespai on té aplicació aquell operador.

Podem veure alguns d'aquests aspectes en el següent exercici resolt:

Per a un operador hermític $\hat{A}$ demostra:

a) que els seus valors propis són reals.
b) que les funcions pròpies que corresponen a valors propis diferents són ortogonals.
c) que l'element de matriu $\langle\phi_i|\hat{A}|\phi_j\rangle = 0$ si els kets $|\phi_i\rangle$ i $|\phi_j\rangle$ són vectors propis diferents. És a dir, que la matriu de representació de l'operador en la base de vectors propis és diagonal. Quins són els elements diagonals de la representació?

Un operador $\hat{A}$ té un conjunt de valors i vectors propis que denotem per $\{\lambda_i;|\phi_i\rangle\}$. Hi ha sempre una correspondència biunívoca entre els valors i vectors propis. Aquesta correspondència es manifesta quan s'escriu quina és l'equació que compleix un vector propi quan se li aplica l'operador: $\hat{A}|\phi_i\rangle = \lambda_i|\phi_i\rangle$. Així doncs, un vector propi d'un operador és aquell que només queda afectat per una constant multiplicativa en aplicar-li l'operador.

Un operador és hermític si es compleix la següent relació: $\langle\phi_i|\hat{A}|\phi_j\rangle = \langle\phi_j|\hat{A}|\phi_i\rangle^*$. Els valors i vectors propis d'operadors hermítics compleixen certes propietats:

a) Els valors propis són reals. A partir de la igualtat $\hat{A}|\phi_i\rangle = \lambda_i|\phi_i\rangle$, podem multiplicar a l'esquerra pel bra $\langle\phi_i|$ obtenint-se $\langle\phi_i|\hat{A}|\phi_i\rangle = \langle\phi_i|\lambda_i|\phi_i\rangle$. Així disposem del resultat parcial

$$\langle\phi_i|\hat{A}|\phi_i\rangle = \lambda_i\langle\phi_i|\phi_i\rangle \tag{1}$$

Si ara conjuguem a cada banda es té $\langle\phi_i|\hat{A}|\phi_i\rangle^* = \lambda_i^*\langle\phi_i|\phi_i\rangle^*$. Però degut al fet que l'operador és hermític i al fet que el producte escalar d'una funció per ella mateixa (el seu mòdul al quadrat) és un nombre real, ens queda

$$\langle \phi_i | \hat{A} | \phi_i \rangle = \lambda_i^* \langle \phi_i | \phi_i \rangle \qquad (2)$$

De les expressions (1) i (2) es desprèn que $\lambda_i = \lambda_i^*$. Això és el mateix que dir que el valor propi λ_i és un nombre real.

Es recomana al lector procurar fer aquesta mateixa demostració utilitzant la notació integral. Cal recordar la següent definició: $\langle \phi_i | \hat{A} | \phi_j \rangle = \int \phi_i^* \hat{A} \phi_j dV$. Quan l'operador $\hat{A}$ és la identitat es disposa d'un producte escalar entre les dues funcions. També és útil recordar que, en notació integral, la conjugació d'un element de matriu s'expressa com:

$$\langle \phi_i | \hat{A} | \phi_j \rangle^* = \left[\int \phi_i^* \hat{A} \phi_j dV \right]^* = \int \left(\phi_i^* \hat{A} \phi_j \right)^* dV$$
$$= \int \phi_i \left(\hat{A} \phi_j \right)^* dV = \int \left(\hat{A} \phi_j \right)^* \phi_i dV = \langle \hat{A} \phi_j | \phi_i \rangle.$$

I la propietat d'hermiticitat de l'operador $\hat{A}$ permet continuar escrivint:

$$\langle \phi_i | \hat{A} | \phi_j \rangle^* = \langle \hat{A} \phi_j | \phi_i \rangle = \langle \phi_j | \hat{A} | \phi_i \rangle.$$

És a dir, els elements de matriu associats a l'operador són conjugats. La darrera igualtat és la coneguda **regla del turnover**. Per altra banda, si s'aplica la igualtat als elements diagonals, s'obté

$$\langle \phi_i | \hat{A} | \phi_i \rangle^* = \langle \phi_i | \hat{A} | \phi_i \rangle.$$

la qual cosa demostra de nou que es tracta d'elements reals. Això havia de ser així: per definició, els elements diagonals d'una matriu hermítica (o dels elements de la representació matricial d'un operador hermític) forçosament han de ser reals. Com a cas particular, quan la representació és diagonal, els elements de matriu rellevants són els valors propis... reals.

b) Les funcions pròpies corresponents a valors propis són ortogonals. Podem demostrar-ho considerant una parella de funcions pròpies amb valors propis distints:

(1) $\hat{A} | \phi_i \rangle = \lambda_i | \phi_i \rangle$

(2) $\hat{A} | \phi_j \rangle = \lambda_j | \phi_j \rangle$, amb $i \neq j$ i $\lambda_i \neq \lambda_j$. Multiplicant (1) per $\langle \phi_j |$ i (2) per $\langle \phi_i |$ es té

(3) $\langle \phi_j | \hat{A} | \phi_i \rangle = \lambda_i \langle \phi_j | \phi_i \rangle$ que conjugada és (5) $\langle \hat{A} \phi_i | \phi_j \rangle = \lambda_i \langle \phi_i | \phi_j \rangle$.

(4) $\langle \phi_i | \hat{A} | \phi_j \rangle = \lambda_j \langle \phi_i | \phi_j \rangle$ i en ser $\hat{A}$ hermític, llavors $\langle \hat{A} \phi_i | \phi_j \rangle = \langle \phi_i | \hat{A} | \phi_j \rangle = \lambda_j \langle \phi_i | \phi_j \rangle$ (6).

on s'ha fet us de la regla del *turnover* i del fet que els valors propis són reals. Restant (6) de (5) s'obté

$$0 = \left(\lambda_i - \lambda_j \right) \langle \phi_i | \phi_j \rangle$$

i, com que per hipòtesi, $\lambda_i \neq \lambda_j$, es compleix $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = 0$. Aquesta darrera expressió indica que els vectors propis són ortogonals.

c) Fent ús de la definició de vector i valor propi així com de la darrera propietat demostrada escrivim:

$$\langle \phi_i | \hat{A} | \phi_j \rangle = \langle \phi_i | \lambda_j | \phi_j \rangle = \lambda_j \langle \phi_i | \phi_j \rangle = \lambda_j 0 = 0.$$

3.6. La resolució de la identitat

S'ha comentat més amunt que

1. Els vectors propis d'un operador hermític corresponents a valors propis distints sempre són ortogonals entre ells.
2. Per altra banda, s'ha dit que els vectors propis degenerats formen un subespai vectorial, la dimensió del qual és el màxim número de vectors propis linealment independents que es poden escollir com a degenerats. Aquest subconjunt de vectors es pot ortogonalitzar.

Així, els conjunt de tots els vectors propis, tant els degenerats com no, son sempre linealment independents entre ells i es poden escollir sempre ortogonals entre ells.

Alhora, si un vector propi d'un operador lineal es multiplica per un escalar, aquest nou vector continua essent vector propi amb el mateix valor propi:

$$\text{Si } \hat{A}|\phi\rangle = a|\phi\rangle \text{, llavors } \hat{A}(\lambda|\phi\rangle) = \lambda\hat{A}|\phi\rangle = \lambda a|\phi\rangle = a\lambda|\phi\rangle = a(\lambda|\phi\rangle).$$

Tot plegat ens indica que

El conjunt de vectors propis d'un operador hermític sempre es pot escollir ortogonalitzat.

i, atès que tot vector es pot normalitzar,

El conjunt de vectors propis d'un operador hermític sempre es pot escollir ortonormalitzat.

Suposem doncs, que disposem d'una base B=$\{|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle, \ldots, |\phi_n\rangle\}$, de vectors propis ortonormalitzats d'un operador hermític:

$$\langle\phi_i|\phi_j\rangle = \delta_{ij}\,.$$

Ens podem plantejar com obtenir les components en aquesta base d'una funció que pertany al subespai que aquesta genera. Sigui aquesta funció $|\psi\rangle$. L'equació que determina els components en la base és

$$|\psi\rangle = \sum_{i=1}^{n} c_i|\phi_i\rangle\,.$$

Multiplicant a l'esquerra per un bra genèric $\langle\phi_k|$ a l'expressió anterior, obtenim la relació

$$\langle\phi_k|\psi\rangle = \left\langle\phi_k \middle| \sum_{i=1}^{n} c_i\phi_i\right\rangle = \sum_{i=1}^{n} c_i\langle\phi_k|\phi_i\rangle\,.$$

Ara, apel·lant a la condició d'ortonormalitat de les funcions de base seguim amb

$$\langle\phi_k|\psi\rangle = \sum_{i=1}^{n} c_i\delta_{ki} = c_k\,.$$

És a dir, la component k-èssima de la funció $|\psi\rangle$ en la base B no és res més que el producte escalar de la funció expandida per la k-èssima funció de base.

Per tant, l'expressió de la funció expandida es pot escriure com

$$\left|\psi\right\rangle = \sum_{i=1}^{n} \underbrace{\left\langle\phi_i \mid \psi\right\rangle}_{c_i} \left|\phi_i\right\rangle = \sum_{i=1}^{n} \left|\phi_i\right\rangle\left\langle\phi_i \mid \psi\right\rangle .$$

Aquesta darrera igualtat es pot escriure definint un operador,

$$\left|\psi\right\rangle = \left\{ \sum_{i=1}^{n} \left|\phi_i\right\rangle\left\langle\phi_i\right| \right\} \left|\psi\right\rangle .$$

que coincideix amb l'operador identitat:

$$\hat{1} = \sum_{i=1}^{n} \left|\phi_i\right\rangle\left\langle\phi_i\right| .$$

A aquesta expressió se l'anomena diàdic o **resolució de la identitat**[2]. Cal notar que aquesta relació és vàlida si el conjunt de base emprat és complert i ortonormal.

Exercici: Demostar que l'aplicació de la resolució de la identitat a un vector de la base original ortonormal retorna el mateix vector. Quines són les components d'aquest vector en la base ortogonal a la que pertany.

Exercici: Considerar l'aplicació d'un operador sobre un ket. Expressar el resultat obtingut en funció dels valors i vectors propis ortonormalitzats del mateix operador. És a dir, expandir el ket en termes de la base de funcions pròpies i llavors aplicar l'operador.

Exercici: Un operador (o una matriu) es diu que és *idempotent* si aplicat sobre ell mateix (si multiplicada per ella mateixa) retorna el mateix operador (la mateixa matriu). Demostrar que la resolució de l'identitat és un operador idempotent.

Exercici: Considerar l'operador producte d'operadors $\hat{A}\hat{B}$. Plantejar quins són els seus elements de matriu expressats en termes d'una base completa i ortonormalitzada. Considerar que $\hat{A}\hat{B} = \hat{A}\hat{1}\hat{B}$ i acabar demostrant que són equivalents la matriu de representació del producte $\hat{A}\hat{B}$ i el producte de matrius de les representacions respectives de $\hat{A}$ i $\hat{B}$ en la mateixa base. En relació al resultat obtingut, discutir si, en general, el producte d'operadors és commutatiu.

Exercici resolt: demostrar que els valors propis del quadrat d'un operador hermític no són mai negatius.

Solució: Si un dels valors propis de l'operador hermític $\hat{A}^2 = \hat{A}\hat{A}$ és a amb vector propi $\left|\phi\right\rangle$, es compleix que $\hat{A}^2\left|\phi\right\rangle = a\left|\phi\right\rangle$. Suposant que aquest vector propi està normalitzat, obtenim, multiplicant a l'esquerra pel bra corresponent,

$$\left\langle\phi\right|\hat{A}^2\left|\phi\right\rangle = \left\langle\phi\right|\hat{A}\hat{A}\left|\phi\right\rangle = a\left\langle\phi \mid \phi\right\rangle = a .$$

Aplicant la resolució de la identitat, s'obté

$$a = \left\langle\phi\right|\hat{A}\hat{1}\hat{A}\left|\phi\right\rangle = \sum_{i} \left\langle\phi\right|\hat{A}\left|\chi_i\right\rangle\left\langle\chi_i\right|\hat{A}\left|\phi\right\rangle ,$$

on la base de funcions $\left\{\left|\chi_i\right\rangle\right\}$ està ortogonalitzada i és completa. Atès que l'operador $\hat{A}$ és hermític, escrivim

[2] En anglès, *completeness relation*, *dyadic*, etc.

$$a = \sum_i \langle \chi_i | \hat{A} | \phi \rangle^* \langle \chi_i | \hat{A} | \phi \rangle = \sum_i \left| \langle \chi_i | \hat{A} | \phi \rangle \right|^2 \geq 0 \,,$$

perquè veiem que *a* és la suma d'una colla de termes no negatius.

3.7. Àlgebra d'operadors

Dos operadors són iguals si, en aplicar-los sobre una funció *qualsevol* de l'espai de Hilbert, *H*, retornen el mateix resultat, és a dir, la mateixa funció:

$$\hat{A} = \hat{B} \quad \Leftrightarrow \quad \hat{A}|\phi\rangle = \hat{B}|\phi\rangle \text{ , } \forall|\phi\rangle \in H \text{ .}$$

Es defineixen els operadors suma i producte d'altres dos operadors $\hat{A}$ i $\hat{B}$ com

Suma: $(\hat{A}+\hat{B})|\phi\rangle = \hat{A}|\phi\rangle + \hat{B}|\phi\rangle$, $\forall|\phi\rangle \in H$.
Producte: $(\hat{A}\hat{B})|\phi\rangle = \hat{A}(\hat{B}|\phi\rangle)$, $\forall|\phi\rangle \in H$.

És immediat veure que la suma d'operadors és communativa. En canvi, en general, el producte d'operadors no té perquè ser commutatiu.

Es defineix el commutador de dos operadors $\hat{A}$ i $\hat{B}$ com

$$[\hat{A},\hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \text{ . (commutador)}$$

Es diu que els operadors $\hat{A}$ i $\hat{B}$ commuten si són iguals els operadors $\hat{A}\hat{B}$ i $\hat{B}\hat{A}$. És a dir si i només si es compleix que

$$[\hat{A},\hat{B}] = \hat{0},$$

on $\hat{0}$ és l'operador nul, aquell que en operar sobre qualsevol funció de l'espai vectorial *H* en retorna la funció nul·la:

$$\hat{0}|\phi\rangle = 0 \text{ , } \forall|\phi\rangle \in H \text{ .}$$

Exercici: Acabem de donar la definició de l'operador nul. Com definiríem en termes semblants l'operador identitat $\hat{1}$?

Així, dos operadors commuten si, per a tota funció de l'espai de Hilbert, és indistint aplicar-los en qualsevol ordre sobre el seu operand:

$$[\hat{A},\hat{B}]|\phi\rangle = (\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})|\phi\rangle = \hat{A}\hat{B}|\phi\rangle - \hat{B}\hat{A}|\phi\rangle = 0 \text{ , } \forall|\phi\rangle \in H \text{ ,}$$

perquè això és equivalent a dir que el commutador és idènticament igual a l'operador nul.

Exercici: Siguin els operadors "multiplicar per *x*", $\hat{x}$, i "calcular la primera derivada respecta a *x*", $\hat{D}_x$. Avaluar quin és l'efecte dels operadors producte $\hat{x}\hat{D}$ i $\hat{D}\hat{x}$ sobre la funció $|\phi(x)\rangle = e^x$. Commuten els dos operadors originals?

Exercici resolt: Demostrar en general que els operadors "multiplicar per *x*" i "calcular la primera derivada respecta a *x*", els quals actuen sobre una funció que només depèn de la variable *x* no commuten i que es compleix que $[\hat{x},\hat{D}] = -\hat{1}$.

Podem efectuar el càlcul:

$$[\hat{x},\hat{D}]|\phi\rangle = [\hat{x}\hat{D} - \hat{D}\hat{x}]|\phi\rangle = \hat{x}(\hat{D}|\phi\rangle) - \hat{D}(\hat{x}|\phi\rangle) = \hat{x}\hat{D}|\phi\rangle - [|\phi\rangle + \hat{x}\hat{D}|\phi\rangle]$$

on el ket $|\phi\rangle$ és arbitrari i s'ha aplicat la regla de derivació d'un producte. Ara seguim amb

$$\left[\hat{x},\hat{D}\right]|\phi\rangle = \hat{x}\hat{D}|\phi\rangle - |\phi\rangle - \hat{x}\hat{D}|\phi\rangle = -|\phi\rangle = -1|\phi\rangle \cdot$$

I atès que el ket és arbitrari, això indica que l'operador commutador és equivalent a l'operador "multiplicar per u".

Es pot demostrar que, en general,

1) $\left[\hat{A},\hat{B}\right] = -\left[\hat{B},\hat{A}\right]$
2) $\left[\hat{A}^n,\hat{A}\right] = 0$
3) $\left[\hat{A},\hat{B}\hat{C}\right] = \left[\hat{A},\hat{B}\right]\hat{C} + \hat{B}\left[\hat{A},\hat{C}\right]$
4) $\left[\hat{A}\hat{B},\hat{C}\right] = \hat{A}\left[\hat{B},\hat{C}\right] + \left[\hat{A},\hat{C}\right]\hat{B}$
5) $\left[\hat{A},\alpha\hat{B}\right] = \left[\alpha\hat{A},\hat{B}\right] = \alpha\left[\hat{A},\hat{B}\right]$
6) $\left[\hat{A},\hat{B}+\hat{C}\right] = \left[\hat{A},\hat{B}\right] + \left[\hat{A},\hat{C}\right]$
7) $\left[\hat{A}+\hat{B},\hat{C}\right] = \left[\hat{A},\hat{C}\right] + \left[\hat{B},\hat{C}\right]$

3.8. El mètode de separació de variables

Per simplificar, en enunciar la propietat de linealitat dels operadors, hem presentat les dues relacions que s'han de complir considerant operadors i funcions que depenen d'una sola variable. Les dues lleis són fàcilment generalitzables a casos de funcions de dos o més variables. Les funcions ϕ i φ no tenen perquè ser funcions pròpies de l'operador.

Una conseqüència important de la propietat de linealitat de l'operador hamiltonià és que si el hamiltonià $\hat{H}$ d'un sistema es pot expressar com a suma de hamiltonians, és a dir, si

$$\hat{H} = \sum_k \hat{h}^{(k)} ,$$

on cada hamiltonià $\hat{h}^{(k)}$ depèn d'un conjunt propi de coordenades i satisfà la seva equació de funcions i valors propis particular:

$$\hat{h}^{(k)} \left| \phi_{n_k}^{(k)} \right\rangle = \varepsilon_{n_k}^{(k)} \left| \phi_{n_k}^{(k)} \right\rangle \quad , \quad \forall\, n_k,$$

on n_k són els números quàntics de la k-èssima funció, llavors, la funció pròpia del sistema descrit pel hamiltonià $\hat{H}$ és el producte de les funcions pròpies de cada hamiltonià $\hat{h}^{(k)}$:

$$\left| \Psi \right\rangle = \left| \prod_k \phi_{n_k}^{(k)} \right\rangle$$

i l'energia del sistema s'obté com a suma dels valors propis dels hamiltonians $\hat{h}^{(k)}$ constituents:

$$E = \sum_k \varepsilon_{n_k}^{(k)} .$$

A la demostració que es mostra tot seguit, no hem emprat la notació en termes de kets per tal de no complicar la notació:

El plantejament de l'equació de valors i vectors propis és

$$E\Psi = \hat{H}\Psi = \left(\sum_k \hat{h}^{(k)} \right) \left(\prod_k \phi_{n_k}^{(k)} \right) = \sum_k \left(\hat{h}^{(k)} \prod_i \phi_{n_i}^{(i)} \right) .$$

I en dependre cada hamiltonià $\hat{h}^{(k)}$ i llur conjunt de funcions pròpies, $\phi_{n_k}^{(k)}$, d'unes coordenades que els són exclusives, es té

$$\hat{H}\Psi = \sum_k \left\{ \left(\prod_{i<k} \phi_{n_i}^{(i)} \right) \left[\hat{h}^{(k)} \phi_{n_k}^{(k)} \right] \left(\prod_{i>k} \phi_{n_i}^{(i)} \right) \right\} = \sum_k \left\{ \left(\prod_{i<k} \phi_{n_i}^{(i)} \right) \left[\varepsilon_{n_k}^{(k)} \phi_{n_k}^{(k)} \right] \left(\prod_{i>k} \phi_{n_i}^{(i)} \right) \right\}$$

on també s'ha tret profit del fet que cada hamiltonià $\hat{h}^{(k)}$ satisfà la seva equació secular. Atès que el valor propi $\varepsilon_{n_k}^{(k)}$ és un escalar, se segueix amb que

$$\hat{H}\Psi = \sum_k \left\{ \varepsilon_{n_k}^{(k)} \left(\prod_{i<k} \phi_{n_i}^{(i)} \right) \phi_{n_k}^{(k)} \left(\prod_{i>k} \phi_{n_i}^{(i)} \right) \right\} = \sum_k \left\{ \varepsilon_{n_k}^{(k)} \left(\prod_i \phi_{n_i}^{(i)} \right) \right\} = \sum_k \left(\varepsilon_{n_k}^{(k)} \Psi \right) = \left(\sum_k \varepsilon_{n_k}^{(k)} \right) \Psi = E\Psi ,$$

on es comprova que, efectivament, el productori de funcions és la funció pròpia i que, alhora, el valor propi associat és el sumatori dels valors propis $\varepsilon_{n_k}^{(k)}$.

En podem veure un exemple. Les funcions e^x i e^{2y} són funcions pròpies dels operadors d/dx i d/dy, respectivament, i amb valors propis 1 i 2:

$$\hat{d}^{(1)} = \frac{d}{dx} \quad ; \quad \hat{d}^{(1)} e^x = \frac{d}{dx} e^x = 1e^x$$
$$\hat{d}^{(2)} = \frac{d}{dy} \quad ; \quad \hat{d}^{(2)} e^{2y} = \frac{d}{dy} e^{2y} = 2e^{2y} \, . \tag{1}$$

Si ens restringim només a considerar les dues funcions pròpies exponencials, ens podem ara preguntar pels valors i vectors propis de l'operador

$$\hat{D} = \hat{d}^{(1)} + \hat{d}^{(2)} = \frac{d}{dx} + \frac{d}{dy} \, .$$

El teorema del mètode de separació de variables ens diu que una funció pròpia és el producte $e^x e^{2y}$ i que el valor corresponent és la suma 1+2=3. Ho podem comprovar:

$$\hat{D} e^x e^{2y} = \left(\frac{d}{dx} + \frac{d}{dy} \right) e^x e^{2y} = \frac{d}{dx} e^x e^{2y} + \frac{d}{dy} e^x e^{2y} = e^{2y} \frac{d}{dx} e^x + e^x \frac{d}{dy} e^{2y} \, ,$$

on s'ha fet servir que cada operador depèn d'una variable que li és específica. Ara, aplicant les propietats (1), obtenim

$$\hat{D} e^x e^{2y} = e^{2y} 1e^x + e^x 2e^{2y} = (1+2) e^x e^{2y} \, ,$$

i, finalment,

$$\hat{D} e^x e^{2y} = 3e^x e^{2y} \, .$$