

www.sapientia.uji.es | 5

Noves notes de Química Quàntica

Josep Planelles

Noves notes de
Química Quàntica

Josep Planelles



UNIVERSITAT
JAUME·I

DEPARTAMENT DE QUÍMICA, FÍSICA I ANALÍTICA

■ Codi assignatura IA23

Edita: Publicacions de la Universitat Jaume I. Servei de Comunicació i Publicacions
Campus del Riu Sec. Edifici Rectorat i Serveis Centrals. 12071 Castelló de la Plana
<http://www.tenda.uji.es> e-mail: publicacions@uji.es

Col·lecció Sapientia, 5
Segona edició, 2010
www.sapientia.uji.es

ISBN: 978-84-691-8477-6



Aquest text està subjecte a una llicència Reconeixement-NoComercial-Compartir Igual de Creative Commons, que permet copiar, distribuir i comunicar públicament l'obra sempre que especifique l'autor i el nom de la publicació i sense objectius comercials, i també permet crear obres derivades, sempre que siguin distribuïdes amb aquesta mateixa llicència.
<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.5/es/deed.ca>

A Aurelia

The critical importance of seed corn was known to all primitive agrarian societies. No matter how hard the winter, the tribe did not eat the seed corn - though some might starve. To consume the seed corn was to destroy the future. Today many of us worry that our tribe is ignoring the primary importance of basic research. Though times be hard, if we proceed, as our predecessors did, to show the seed corn of research with no goal except the understanding of nature, we will ensure the harvest that will sustain our gran children.

R. K. Adair and E. M. Henley
Physics Today, october 1993 p. 25

Índex

Pròleg	8
1 Introducció als postulats de la teoria quàntica	10
1.1 Evidència corpuscular de la llum	10
1.1.1 Energia d'un fotó (efecte fotoelèctric)	12
1.2 Ones d'electrons (experiment de Davisson-Germer)	14
1.3 Hipòtesi de De Broglie	15
1.3.1 Què és una ona de matèria?	17
1.4 Equació de l'ona de matèria de Schrödinger	17
1.5 Operadors	23
1.6 Estats estacionaris	24
1.7 Estats propis i no propis de l'operador Hamiltonià	26
1.8 Normalització de la funció d'ona. Probabilitat	27
1.9 L'experiment del polaritzador de Dirac	28
1.10 Adjunt d'un operador. Operador hermític	32
1.11 Valors mitjans	34
1.12 Compatibilitat i regles de commutació	36
1.13 L'espín	38
1.14 Postulats de la Mecànica Quàntica	39
1.15 La vella teoria quàntica: quantificació de l'acció. Postulat de Bohr	42
1.16 Principi de Heisenberg	44
2 Models analíticament resolubles	50
2.1 L'equació diferencial d'autovalors de Schrödinger	51
2.2 Partícula confinada en una caixa	53
2.3 Moviment vibracional	65
2.4 Moviment rotacional: Moment Angular	76
2.4.1 Moviment rotacional en un anell	77

2.5	Rotacions en tres dimensions. Moment angular	83
2.6	L'espín. Experiment de Stern i Gerlach	91
2.7	Suma de moments angulars	95
2.7.1	Coeficients de Clebsch-Gordan	96
2.8	Acoblament espín-orbital	99
2.9	Moviment d'una partícula sota un camp central. Àtom d'hidrogen	102
2.9.1	Hamiltoniana quàntica. Part radial	103
2.9.2	Hamiltoniana quàntica completa en coordenades esfèriques	106
2.10	Espinorbitals	112
3	Introducció als sistemes polieletrònics i als mètodes aproxi-	
	mats	116
3.1	L'equació de Schrödinger per a un sistema polieletrònic	116
3.2	El model de partícules independents	118
3.3	L'efecte del terme de repulsió	119
3.4	Mètodes variacional i pertorbacional	121
3.5	El mètode variacional	122
3.5.1	Estudi d'estats fonamentals	122
3.5.2	Estats excitats	123
3.5.3	Mètode de les variacions lineals	124
3.6	Aplicacions del mètode variacional	127
3.6.1	El mètode autoconsistent de Hartree-Fock	127
3.6.2	El mètode Hückel	130
3.7	Teoria de pertorbacions independents del temps	132
3.7.1	Cas no degenerat	132
3.7.2	Cas degenerat	135
4	Àtoms	139
4.1	Introducció	139
4.2	Commutacions de l'Hamiltoniana d'un àtom polieletrònic	141
4.2.1	Commutació $[\hat{\mathcal{H}}, \hat{P}_{kl}]$	141
4.2.2	Commutacions $[\hat{\mathcal{H}}, \hat{S}^2]$ i $[\hat{\mathcal{H}}, \hat{S}_z]$	145
4.2.3	Commutacions $[\hat{\mathcal{H}}, \hat{L}^2]$ i $[\hat{\mathcal{H}}, \hat{L}_z]$	150
4.3	Termes electrònics	151
4.4	Interacció espín-orbital	156
5	Molècules	161
5.1	Aproximació de Born-Oppenheimer.	161
5.1.1	Superfícies d'energia potencial	166
5.2	L'Hamiltoniana electrònic	169

5.3	Molècules lineals.	170
5.3.1	Resolució variacional de la molècula ió H_2^+	173
5.3.2	La molècula H_2 . Correlació electrònica en molècules . . .	178
5.4	Molècules poliatòmiques	180
5.5	Separació σ/π en molècules orgàniques. Mètode Hückel	184
5.6	El sòlid ordenat: introducció a la teoria de bandes	189
5.6.1	Difracció i llei de Bragg	189
5.6.2	Electrons lliures a un metall	190
5.6.3	Discussió qualitativa sobre teoria de bandes	191
5.6.4	Formació d'una banda combinant orbitals	194
5.6.5	Estats discrets, el continu d'energia i les bandes	197
6	Qüestions i problemes complementaris	199

Pròleg

Aquestes notes de Química Quàntica juntament amb el solucionari de tots els problemes que apareixen enunciats, que he publicat separatament, constitueixen el material base de l'assignatura Química Quàntica. Aquests materials estan escrits pensant en els continguts mínims de Química Quàntica que ha de tenir un graduat en Química.

Les contínues reformes que durant les dues darreres dècades han experimentat els plans d'estudis universitaris en l'estat espanyol han tingut un desafortunat denominador comú: la reducció de continguts de les matèries de Física, Matemàtiques i Quimicofísica, malgrat haver de preparar professionals en un món que, de facto, està construït sobre Mecànica Quàntica i la corresponent aplicació en Química, Ciència de Materials, etc. Si fem l'exercici d'eliminar mentalment tots els aparells quotidians que no podrien haver sigut ni imaginats sense Mecànica Quàntica, tornariem a una època entre les acaballes del segle XVIII i els inicis del XIX. Pensem simplement en un llibre de Química on eliminem totes les tècniques espectroscòpiques, tota referència al concepte d'orbital, etc., quedaria poc més que un llibre de receptes. I malgrat tot els continguts en matèries bàsiques es redueixen en favor d'un ensenyament més descriptiu i, per tant, més memorístic i menys fonamentat.

En aquesta conjuntura han estat elaborades aquestes notes de Química Quàntica. Pressuposen un mínim coneixement previ de Física i Matemàtiques i, en la mesura que ha sigut possible, s'ha minimitzat la complexitat matemàtica. Alhora, s'han reduït continguts al mínim, tot i que s'ha deixat un text autocontingut que s'ha estructurat en 5 unitats temàtiques. En la primera, "Introducció als postulats de la teoria quàntica", introduïm molt breument els orígens, fonaments i eines de la Mecànica Quàntica. Aquesta unitat requereix entre cinc i sis hores d'explicació teòrica. Amb aquest bagatge passem a la segona unitat, "Models analíticament resolubles", on apliquem les eines introduïdes en el primer capítol a la descripció dels models més importants, útils i àmpliament utilitzats en Quàntica: confinament espacial, potencial harmònic, moment angular i forces centrals. El contingut pot ser presentat en

unes quatre hores d'explicació teòrica i que titulem "Introducció als sistemes polieletrònics i als mètodes aproximats", evidenciem la impossibilitat d'obtenir solucions analítiques exactes de l'equació de Schrödinger per a sistemes polieletrònics a causa de la presència de correlació electrònica, i la necessitat d'acudir a mètodes aproximats. Aleshores, introduïm els mètodes variacional i pertorbacional. Els dos darrers capítols estan dedicats, respectivament, a àtoms i molècules. Poden ser presentats en tres hores de teoria per tema i tenen com a finalitat introduir els conceptes més bàsics i fer entendre el caràcter aproximat de la representació orbital. En conjunt doncs aquestes notes requereixen entre vint-i-dues i vint-i-quatre hores d'explicació teòrica, més els corresponents seminaris de discussió de problemes.

En contrast amb la concreció de la teoria, la col·lecció de problemes seleccionats en cada tema, més la col·lecció de problemes complementaris, és prou extensa. El motiu torna a ser la nova filosofia dels estudis de grau, on la presencialitat es redueix i el treball no presencial creix. Una resolució exhaustiva i per tant l'enteniment de tots els problemes inclosos permetria pal·liar la brevetat del temari i fer que, en acabar el curs, l'estudiant tinguera un bagatge de Química Quàntica més que respectable. Tot i que una part dels problemes són simplement exercicis, hi ha molts altres que comporten una reflexió/ensenyament addicional. La idea és atendre la diversitat de l'estudiantat i no tallar les ales a aquells estudiants que poden volar més. En funció del curs i el temps disponible, es podrà triar un subconjunt de problemes a ser discutits en seminaris. Com que cal respectar la relativament reduïda presencialitat dels estudis de grau, és essencial que les classes de problemes comporten discussió i no exposició (per aquest motiu s'ha escrit el solucionari). Un mínim de sis hores en seminaris de problemes és imprescindible: un hora per tema, excepte el tema segon que requereix un mínim de dues hores. Tot i que doblar aquest temps fins a dotze hores seria òptim. De tota manera, cal no oblidar l'eina addicional de tutories que proporciona la flexibilitat addicional que cada estudiant necessita per aconseguir objectius.

Castelló de la Plana, juny 2010

Capítol 1

Introducció als postulats de la teoria quàntica

1.1 Evidència corpuscular de la llum

La mecànica clàssica distingeix entre ona i partícula, mentre que la mecànica quàntica té en la dualitat ona-corpúscle el seu punt de partida. De manera molt general, podem referir-nos clàssicament a una ona com un camp que oscil·la en el temps i l'espai. En el cas d'ones electromagnètiques (llum), el camp oscil·lant és electromagnètic i, en funció de la freqüència d'oscil·lació, la llum presenta un o altre color (vegeu figura 1.1). A finals del segle XIX tota una sèrie d'experiments feren entrar en crisi aquesta descripció ondulatoria de la llum i originaren el naixement de la mecànica quàntica. Per motius de temps no revisarem aquesta interessant part de la història de la ciència i ens limitarem a evidenciar el comportament corpuscular de la llum amb la senzilla demostració que Lyman Page, de la Universitat de Princeton, proposa fer amb una càmera digital.

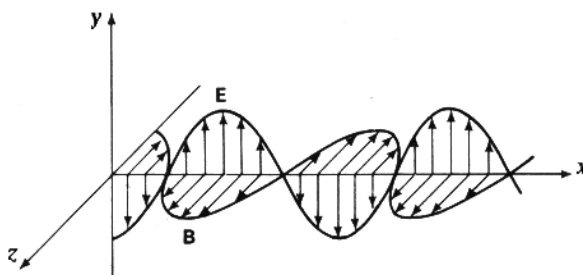


Figura 1.1: Radiació electromagnètica.

Les càmeres digitals en lloc d'una pel·lícula sensible tenen un xip amb la superfície constituïda per una xarxa de quadrets microscòpics sensibles a la llum (píxels). Un píxel d'una càmera digital és activat per una intensitat de radiació molts ordres de magnitud menor que la necessària per a activar un grànul de l'emulsió de plata que contenen les pel·lícules. En les figures 1.2.1 - 1.2.3 mostrem el revelat de tres fotos digitals. En el primer panell mostrem un petit feix de llum incidint en la càmera. En el segon i tercer panell la intensitat de la llum que arriba a la càmera ha estat dràsticament reduïda mitjançant filtres semitransparents interposats al feix abans que aquest aplegue a l'obturador de la càmera. Els resultats que mostren les fotos dels panells segon i tercer

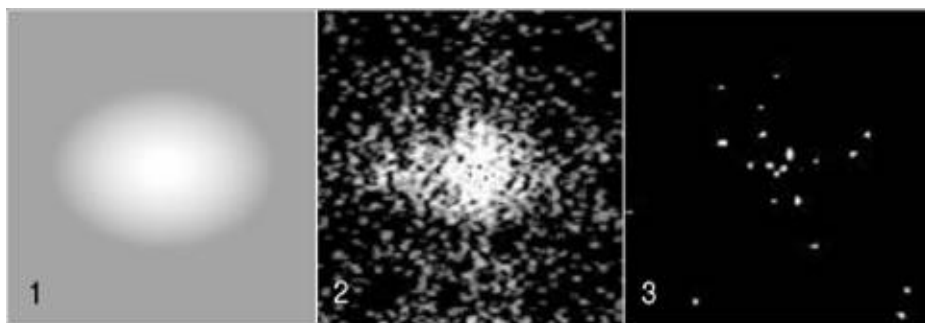


Figura 1.2: Imatges de feixos de llum d'intensitat decreixent incidint en una càmera digital.

són dràsticament diferents d'allò que hom pot esperar d'acord amb una teoria ondulatoria de la llum. Si la llum fóra una ona, els filtres simplement minva-

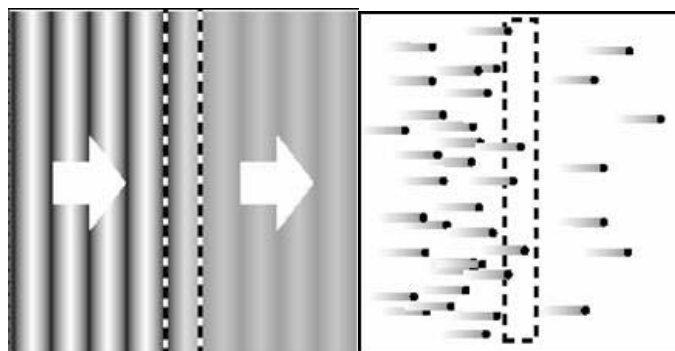


Figura 1.3: Absorció parcial d'una ona i d'un feix de partícules.

rien la intensitat del front de les ones (primer panell de la figura 1.3), tots els píxels de la càmera s'enllumenarien uniformement i la menor intensitat de la llum que arriba únicament suposaria que a cada píxel li costaria més temps d'enregistrar el senyal (són les típiques fotos borroses que de vegades fem a

la nit perquè movem lleugerament la càmera en el, relativament llarg, temps d'exposició que es requereix). Però les figures 1.2.2 i 1.2.3 mostren que alguns píxels han absorbit forts impulsos de llum mentre que altres no mostren absorció. Aquestes imatges suggereixen que la llum, més que una ona, és un feix de partícules (segon panell de la figura 1.3). Els filtres capturen una bona part de les partícules, però unes poques aconsegueixen penetrar-lo. Aquestes partícules són detectades pels píxels que s'activen. L'energia que conté cadascuna de les partícules de llum (que anomenarem fotó) és molt petita, per això aquest experiment requereix l'ús de les noves càmeres digitals i no pot ser observat amb les antigues càmeres que usen rolls de pel·lícula sensible.

Encara que Einstein va observar uns altres experiments a final del segle XX, la dualitat ona-corpúscle dels fotons és la conclusió a què aplegà en el famós article de 1905 que més tard li valdria el premi Nobel i que de manera molt breu comentarem en la propera secció.

1.1.1 Energia d'un fotó (efecte fotoelèctric)

L'efecte fotoelèctric és el nom del fenomen d'emissió d'electrons des de superfícies metàl·liques, en ser exposades a la llum. L'aparell (vegeu figura 1.4) consta de dos plats metàl·lics dins d'un tub de buit. Únicament un dels plats està exposat a la llum. En il·luminar el plat, si la freqüència ν de la llum és major que un llindar ν_0 , detectem pas de corrent per l'amperímetre, cosa que implica que la llum arranca electrons del plat inferior, que aquests apleguen al plat superior, passen pel detector i tanquen el circuit.

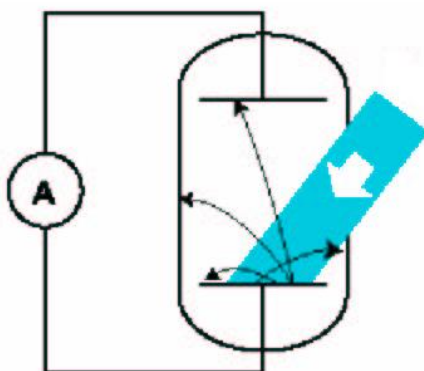


Figura 1.4: Aparell per a observar l'efecte fotoelèctric.

Sintèticament les observacions experimentals són les següents:

- No existeix emissió d'electrons si la llum incident presenta una freqüència $\nu \leq \nu_0$.
- Si $\nu > \nu_0$, els electrons tenen una energia cinètica extra, la qual és independent de la intensitat de la llum, és a dir, de la quantitat d'energia radiada per unitat de superfície i temps.
- Si $\nu > \nu_0$, el nombre d'electrons arrancats (mesurats per la intensitat de corrent elèctric generat al circuit del muntatge que s'utilitza per a estudiar l'efecte fotoelèctric, figura 1.4) depén exclusivament de la intensitat de la llum.

L'existència d'una freqüència llindar per a que, en absorbir la llum, el plat metàl·lic emeta electrons no té cap sentit des del punt de vista ondulatori de la llum, atès que és la intensitat i no la freqüència allò que determina quanta energia arriba per unitat de temps en cada unitat de superfície del plat. Després, però, d'haver observat l'experiment de la càmera digital és fàcil acceptar l'explicació amb què Einstein va ser capaç de reconciliar aquests fets (en especial el segon enfront del primer i el tercer) postulant l'existència *real* del fotó o unitat bàsica i discreta d'energia de la radiació. La llum està aleshores composta per un feix de fotons. La intensitat de la llum és proporcional al nombre de fotons, i la freqüència a la seua energia. És **un** fotó allò que, en ser absorbit, arranca l'electró. Sota aquesta hipòtesi podem determinar, a partir de l'experiment, quina és l'energia d'un fotó.

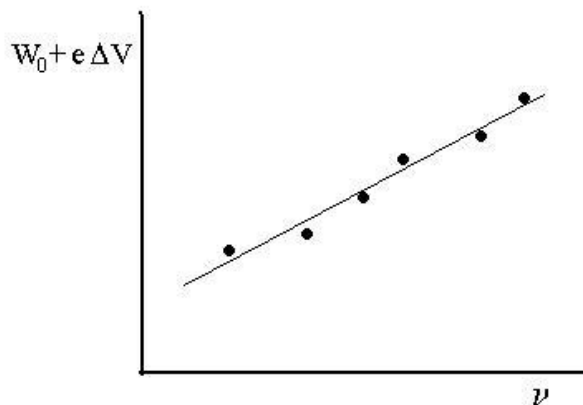


Figura 1.5: Energia d'extracció vs. freqüència.

Anomenem W_0 l'energia llindar que ha de tenir el fotó per a poder arrancar un electró. Aquesta energia ha de ser proporcional a la freqüència llindar

ν_0 que permet arrancar electrons. Escrivim, doncs, $W_0 = h\nu_0$, on h és una constant de proporcionalitat que determinarem a partir de l'experiment. Si afegim externament un voltatge ΔV entre les plaques, observem que cal una freqüència major per a poder generar corrent. Aleshores fem una representació gràfica (figura 1.5) de l'energia d'extracció $E = W_0 + e\Delta V$ vs. la freqüència ν . La pendent de la recta observada resulta ser $h = 6.6 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$. En altres paraules, si un fotó d'energia $h\nu_0$ arranca un electró amb energia cinètica zero, un altre fotó d'energia $h\nu$, amb $\nu > \nu_0$, li proporciona una energia cinètica extra $T = h(\nu - \nu_0)$. Així doncs, l'energia cinètica dels electrons depèn de la freqüència de la llum mentre que la intensitat llumínica determina el nombre de fotons i, per tant, el nombre d'electrons arrancats.

Exercici

1. En il·luminar una superfície metàl·lica amb llum de diferents longituds d'ona i mesurar els potencials que detenen els electrons arrancats, s'obté la següent taula de valors:

$\nu(10^{14} \text{ Hz})$	8.191	7.402	6.876	6.093	5.491	5.178
V(V)	1.48	1.15	0.93	0.62	0.36	0.24

Representeu el potencial vs. la freqüència i determineu la freqüència llindar, el potencial d'extracció i la constant de Planck.

Solucions: $\nu_0 = 4.6 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$, $W_0 = 1.894 \text{ eV}$, $h = 6.59 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

1.2 Ones d'electrons (experiment de Davisson-Germer)

Aplegats a aquest punt és natural preguntar-se si la dualitat ona-partícula que hem vist que afecta la llum també afecta les partícules materials. Com abans, cal anar a quantitats molt petites de matèria per a poder observar la dualitat (àtoms, partícules subatòmiques, com ara electrons, protons i neutrons, etc.) És per aquest motiu que quan Louis De Broglie avançà aquesta hipòtesi en la seua tesi doctoral, el tribunal que l'havia de jutjar va tenir seriosos dubtes per concedir-li el títol de doctor i, abans de fer-ho, van demanar a Einstein que actuara a manera de *referee* de l'esmentada tesi. El suport incondicional que va rebre d'Einstein va ser clau perquè De Broglie assolira el grau de doctor. I el curiós del cas és que, just dos anys després, C.J. Davisson i L. Germer van confirmar la hipòtesi de De Broglie de manera accidental! Davisson i Germer estaven estudiant dispersió d'electrons sobre mostres de níquel formades per conglomerats de petits cristalls. Va succeir una explosió per accident i

quan van tornar a posar l'aparell en funcionament van observar una cosa completament diferent del que havien observat fins aquell moment: els electrons dispersats creaven ara un patró de franges d'interferència com si fóra llum que travessara una xarxa de difracció! Aquesta prova del caràcter ondulatori dels electrons succeí perquè l'explosió va fondre el níquel que, en gelar-se, va recristal·litzar formant un únic cristall en el qual els àtoms estaven ordenats de forma regular en files i columnes (xarxa cristal·lina), de manera que el nou cristall actuà com una xarxa de difracció. Després, molts altres experiments han evidenciat el comportament *ondulatori* d'altres partícules subatòmiques que també mostren patrons d'interferència en travessar diferents tipus de xarxes. Cal evitar pensar, però, que tothom és més llest que qui jutjava la tesi de De Broglie. Hi ha moltes diferències entre fotons i electrons que no fan obvi pensar que hagen de seguir el mateix patró dual ona-corpúscle de comportament. Així, els fotons viatgen a la velocitat de la llum, mentre que la velocitat dels electrons és relativament petita; els electrons tenen massa i càrrega elèctrica, mentre que els fotons no en tenen, i altres diferències que estudiarem al llarg del curs.

1.3 Hipòtesi de De Broglie

Hem vist que l'energia dels fotons està relacionada amb la freqüència per la fórmula $E = h\nu$, que podem reescriure $E = hc/\lambda$, on λ és la longitud d'ona, atès que els fotons viatgen a la velocitat c de la llum. Però els fotons també són partícules amb energia $E = mc^2 = pc$. Aleshores, és immediat relacionar el moment lineal del fotó amb la seua longitud d'ona:

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (1.1)$$

La hipòtesi de De Broglie (fonamentada en un raonament basat en la teoria de la relativitat restringida) afirma que aquesta equació també és vàlida per a electrons i qualsevol altra partícula material. Al remat, les teories han de confirmar-se o descartar-se amb experiments. Per motius de brevetat, però, ometem la descripció de muntatges on aquesta equació pot ser comprovada experimentalment.

Abans d'acabar la secció tornem al principi on senyalàvem que cal anar a partícules atòmiques i subatòmiques per a poder observar la dualitat. Per tenir un ordre de magnitud calcularem la longitud d'ona que té una bola de

1000 kg movent-se a 10 m/s i la d'un electró amb una energia típica 1eV. En el primer cas $\lambda = h/p = 6.6 \cdot 10^{-34}/10^4 \approx 10^{-37}m$. En el segon cas $\lambda = h/\sqrt{2mE} \approx 10^{-9}m$. En el primer cas trobem, doncs, una longitud d'ona tan fantàsticament petita que no hi ha manera de poder accedir-hi experimentalment. En el segon cas, la longitud d'ona és de l'ordre de la grandària d'un àtom, encara molt petita però detectable, com ara en els experiments de Davisson i Germer esmentats abans. Fixem-nos que no és estrany que la naturalesa ondulatoria dels electrons fóra descoberta centenars d'anys després que la naturalesa ondulatoria de la llum: els aparells d'òptica usuals, com ara les reixetes de difracció, són ordres de magnitud més grans que allò que necessita un electró per a interferir (reixetes de grandària atòmica).

Tot i que inicialment De Broglie introdueix el concepte de dualitat com una doble realitat (ona que acompanya la partícula), la visió moderna interpreta la dualitat com una descripció dual i complementària d'un sistema complex que, com mostra la figura 1.6, se'ns manifesta com ona o partícula en funció de l'observació (experiment) que efectuem. En la figura 1.6 veiem un objecte tridimensional que, òbviament, no pot ser ni imaginat en la seua integritat pels éssers d'un món bidimensional. També mostra com aquest objecte és observat com un quadre o com un cercle, segons és il·luminat d'una o altra manera. L'objecte no és ni un quadre ni un cercle, és quelcom més complex. Segons quina observació fem (segons quin experiment realitzem) l'observem quadrat o rodó. De forma semblant, podem dir que les partícules quàntiques són objectes complexos dels quals tan sols tenim dues imatges parcials i complementàries: l'ona i el corpuscle.

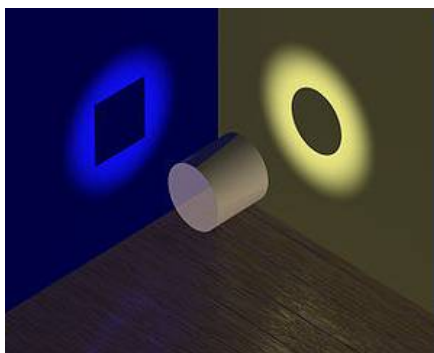


Figura 1.6: Imatge il·lustrativa de la dualitat.

1.3.1 Què és una ona de matèria?

En les ones de so es propaguen oscil·lacions de matèria, les ones de llum són camps electromagnètics oscil·lants. Què vibra en les ones de matèria? Aquesta és una pregunta desconcertant, ja que no hi ha un observable experimental que directament mesure la pròpia ona material. Hi ha micròfons que detecten oscil·lacions de pressió de l'aire en una ona de so i aparells, com ara receptors de ràdio, que mesuren oscil·lacions del camps elèctrics i magnètics de la llum, però no s'ha proposat encara cap dispositiu per mesurar l'ona electrònica directament. Per descomptat hom pot detectar l'energia o el moment lineal que posseeix un electró, però açò no ens dóna informació sobre la naturalesa de la magnitud oscil·lant que es propaga quan viatja un electró o si existeix tal cosa. De moment, les anomenarem *ones de matèria* i al llarg de les següents seccions veurem que allò que es propaga no és directament una magnitud física mesurable sinó que les ones de matèria són, en realitat, ones de probabilitat de trobar les partícules materials.

1.4 Equació de l'ona de matèria de Schrödinger

L'equació de Schrödinger, com qualsevol altra equació fonamental de la física, no pot ser demostrada sinó contrastada amb evidències experimentals. Però sí que pot ser construïda a partir de la concurrència de premisses raonables. Per aquest motiu, hi ha diverses formes d'aplegar a plantejar-la com una equació plausible que caldrà contrastar posteriorment amb els experiments. En aquesta secció farem una sèrie de consideracions simples que ens permeten induir l'equació. El següent apartat, de lectura opcional, inclou una discussió un poc més profunda, en la qual podem entreveure algunes de les limitacions que presenta l'equació de Schrödinger, com ara la no-inclusió de l'espín, i algun avantatge, com ara el seu caràcter lineal amb el temps, i altres detalls que, en una primera lectura, podem passar per alt.

Com havíem dit, De Broglie suggereix inicialment l'existència real de les partícules i de les ones associades com dues entitats clarament diferenciades. Les partícules són entitats separades del medi exterior per una frontera ben definida, i el seu estat de moviment queda definit pel moment lineal p , l'energia E , etc. Per la seua banda, les ones són pertorbacions d'un medi extens que es propaguen, com ara les ones que produeix la caiguda d'una pedra en la superfície lliure d'un líquid, i estan definides per una funció de les coordenades i el temps $\psi(x, t)$ que ens proporciona l'amplitud de la pertorbació en cada punt de l'espai en cada instant de temps. Exemples de funcions d'ona són

$\psi(x, t) = A \sin(kx - \omega t)$ i $\psi(x, t) = A \cos(kx - \omega t)$, o també les seues possibles combinacions lineals¹ $\psi(x, t) = Ae^{\pm i(kx - \omega t)}$. Aquestes funcions descriuen la propagació, sense distorsió, d'una pertorbació a través d'un medi homogeni i, com es pot comprovar per substitució directa, són solucions particulars de l'equació clàssica d'ones,

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = v^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}. \quad (1.2)$$

Per exemple, si $\psi(x, t) = Ae^{i(kx - \omega t)}$ tenim que,

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial t^2} = -\omega^2 \psi(x, t) \\ v^2 \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} = -v^2 k^2 \psi(x, t) \end{cases} \quad (1.3)$$

i, tenint en compte que $v = \lambda/T = \omega/k$, la comprovació de la igualtat resulta immediata.

Considerem ara el cas particular de propagació de llum monocromàtica en un medi homogeni, la qual ve descrita per la funció $\psi(x, t) = Ae^{i(kx - \omega t)}$. La llum pot ser contemplada també com un col·lecció de fotons amb energia $E = h\nu = \hbar\omega$ i moment lineal $p = h/\lambda = \hbar k$, on $\hbar = h/2\pi$, $\omega = 2\pi\nu$, $k = 2\pi/\lambda$. Aleshores, escrivim que $\psi(x, t) = Ae^{i(px - Et)/\hbar}$. La substitució en l'equació d'ones, tenint en compte que per als fotons $v = c$, dóna lloc a:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial t^2} &= -E^2/\hbar^2 \psi(x, t) \\ c^2 \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} &= -c^2 p^2/\hbar^2 \psi(x, t) \end{aligned} \right\} \longrightarrow E = pc \quad (1.4)$$

És a dir, que l'equació d'ona aplicada a l'amplitud, prèviament transformada amb les fórmules de Planck i De Broglie, equival a la fórmula de l'energia dels corpuscles de llum. Veiem doncs que, almenys per al cas de partícules que viatgen a la velocitat de la llum, les equacions mecàniques ($E = pc$) i ondulatòries ($\partial^2 \psi/\partial t^2 = c^2 \partial^2 \psi/\partial x^2$) són identificables amb el concurs de les equacions de quantificació de Planck i de dualitat de De Broglie.

Considerem ara el cas d'una partícula *lenta* propagant-se també en un medi homogeni. Per exemple, un electró. Per analogia, assumirem la mateixa amplitud $\psi(x, t) = Ae^{i(kx - \omega t)}$ que per al fotó, excepte que ara $\omega/k = v < c$. Atès

¹Recordeu la fórmula d'Euler, $e^{ix} = \cos x + i \sin x$, que podeu trobar demostrada en l'apèndix.

que el medi és homogeni, l'energia potencial és constant. Definim l'origen d'energies de manera que el potencial siga zero i tota l'energia de la partícula siga energia cinètica $E = p^2/2m$. Tot seguit incorporem les fórmules de Planck i De Broglie en l'amplitud i obtenim $\psi(x, t) = Ae^{i(px-Et)/\hbar}$, que substituïm en l'equació clàssica d'ones:

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial t^2} &= -E^2/\hbar^2 \psi(x, t) \\ v^2 \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} &= -v^2 p^2/\hbar^2 \psi(x, t)\end{aligned}\tag{1.5}$$

Com resulta que $E \neq pv$, atès que $E = p^2/2m$, concloem que l'amplitud de l'ona associada amb una partícula *lenta* no dóna compliment a l'equació clàssica d'ones. La qüestió ara és determinar l'equació d'ona de les partícules *lentes*. Com cal obtenir $E = p^2/2m$, derivarem una vegada respecte el temps, dues respecte de la coordenada i afegirem, multiplicant, les constants adients que permeten reproduir la fórmula de l'energia:

$$\begin{aligned}i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} &= i\hbar(-i\frac{E}{\hbar})\psi(x, t) = E\psi(x, t) \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} &= -\frac{\hbar^2}{2m}(-\frac{p^2}{\hbar^2})\psi(x, t) = \frac{p^2}{2m}\psi(x, t)\end{aligned}\tag{1.6}$$

Per tant, sembla que l'equació d'ona de les partícules lentes ($v < c$) que viatgen a través d'un medi homogeni siga la següent:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}.\tag{1.7}$$

Ens preguntem què passaria si la partícula viatgés en un medi no homogeni, és a dir, sotmesa a un potencial $V(x)$. Des del punt de vista corpuscular tindriem que ara l'energia inclou també el potencial,

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(x)\tag{1.8}$$

Des del punt de vista de l'ona que es propaga, tindriem que aquesta ja no estarà representada per una ona plana simple, sinó que serà una ona complexa, que podem expressar com una mescla de moltes ones amb freqüència diferent,

$$\psi(x, t) = \int c(k)e^{i(kx-\omega t)} dk,\tag{1.9}$$

on $c(k)$ és el coeficient de mescla.

Si ara fem els canvis $E = \hbar\omega$ i $p = \hbar k$, l'amplitud resultant dóna compliment a l'anomenada equació de Schrödinger,

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + V(x)\psi \quad (1.10)$$

En el següent apartat, de lectura opcional, podem trobar, entre altres coses, els detalls d'aquesta comprovació, i.e. de que l'ona (1.9), després d'incorporar les fórmules de Planck i De Broglie en l'amplitud, dóna compliment a l'equació de Schrödinger (1.10). Aquesta equació s'escriu, de vegades, de manera compacta en la forma

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{\mathcal{H}}\psi \quad (1.11)$$

on

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)$$

és anomenat operador Hamiltonià del sistema.

Equacions d'ona de D'Alembert, Klein-Gordon, Schrödinger i Dirac

De manera general podem dir que una ona és un camp $\psi(x, t)$ que oscil·la en l'espai i el temps. L'equació clàssica del moviment ondulatori de D'Alembert

$$\frac{\partial^2 f}{\partial t^2} = v^2 \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \quad (1.12)$$

presenta les ones planes $\psi(x, t) = e^{i(kx - \omega t)}$ com a solucions particulars (tant la part real, $\cos(kx - \omega t)$, com la part imaginària, $\sin(kx - \omega t)$), d'aquestes ones descriuen la propagació sense distorsió d'un camp real harmònic en un medi homogeni. Qualsevol ona pot ser descrita com una superposició d'aquestes solucions particulars, $\psi(x, t) = \int c(k) e^{i(kx - \omega t)} dk$, on $c(k)$ és el coeficient de mescla i hem integrat, en lloc de sumar, perquè la variable que suma és contínua.

Considerem una radiació monocromàtica de llum que ve clàssicament descrita com una ona plana $\psi(x, t) = e^{i(kx - \omega t)}$. Hem vist que aquesta ona pot ser igualment descrita com un feix de fotons que es mou lliure en un medi homogeni. Hem determinat també la relació entre el caràcter corpuscular i ondulatori a través de les fórmules $p = \hbar k$ de De Broglie i $E = \hbar\omega$ de Planck, on $k = 2\pi/\lambda$, $\omega = 2\pi\nu$ i $\hbar = h/2\pi$. L'equació de l'ona plana associada es transforma, doncs, en $\psi(x, t) = e^{i(px - Et)/\hbar}$. Comprovem que aquesta ona és solució de l'equació (1.12), on tenim en compte que, òbviament, els fotons viatgen a la velocitat c de la llum i tenen massa en repòs nul·la $m_0 = 0$.

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial t^2} = -E^2/\hbar^2 \psi(x, t) \\ c^2 \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} = -p^2 c^2/\hbar^2 \psi(x, t) \end{array} \right\} \longrightarrow E = pc \quad (1.13)$$

Les equacions relativistes per a una partícula que és mou per un medi homogeni (que és una regió buida de l'espai-temps, on no interacciona amb cap altra partícula) són ben conegudes:

$E = mc^2$, $p = mv$, $m = m_0/\gamma$ i $\gamma = \sqrt{1 - (v/c)^2}$, de les quals deduïm que $E^2 = m_0^2 c^4 + p^2 c^2$. Per al cas particular del fotó ($m_0 = 0$) aquesta equació es converteix en la que hem trobat adés: $E = pc$.

És raonable estendre la validesa d'aquestes relacions ona-corpúscle, trobades per a fotons (partícules de llum) que es propaguen en un medi homogeni, a qualsevol altre tipus de partícula que es propague també en un medi homogeni. Ara bé, si aquesta partícula viatja a una velocitat v inferior a c , la seua ona plana associada no dóna compliment a l'equació de D'Alembert:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial t^2} = -E^2/\hbar^2 \psi(x,t) \\ v^2 \frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial x^2} = -p^2 v^2/\hbar^2 \psi(x,t) \end{array} \right\} \longrightarrow E^2 = p^2 v^2 \quad (1.14)$$

Hem obtingut $E^2 = p^2 v^2$ mentre que el resultat que calia obtenir és $E^2 = p^2 c^2 + m_0^2 c^4$. Cerquem, doncs, el *substitut* de l'equació de D'Alembert per a les ones associades a partícules que viatgen en medis homogenis a velocitats menors que c . Seguim el mateix procediment que abans: derivem l'ona $\psi(x,t)$ respecte de l'espai i el temps per retrobar l'equació $E^2 = p^2 c^2 + m_0^2 c^4$ corresponent a la partícula associada.

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial t^2} = -E^2/\hbar^2 \psi(x,t) \\ \frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial x^2} = -p^2/\hbar^2 \psi(x,t) \end{array} \right\} \longrightarrow \frac{\hbar^2}{c^2} \frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial t^2} = \left[\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} - m_0^2 c^2 \right] \psi(x,t) \quad (1.15)$$

Aquesta equació s'anomena de Klein-Gordon o equació relativista de partícules amb espín zero.²⁾

Si volem estudiar partícules que es mouen a velocitats moderades (els electrons es mouen en els àtoms i les molècules a velocitats molt inferiors que c) podem usar una aproximació no relativista com a punt de partida. Si v és molt més petita que c , aleshores, tenint en compte que $\frac{1}{\sqrt{1-x^2}} = 1 + \frac{x^2}{2} + \mathcal{O}(x^4)$, escrivim que $E = m_0 c^2 + \frac{p^2}{2m_0} + \dots$. Tot seguit rebutgem els termes que en la fórmula anterior hem representat per punts i, com és habitual, corregim el zero d'energia, de manera que finalment trobem que una partícula en un medi homogeni presenta la coneguda fórmula per l'energia $E = \frac{p^2}{2m_0}$, fórmula que reescrivim com $E = \frac{p^2}{2m}$, sobreentenenent que m es refereix a la massa en repòs o a la massa quan la partícula corre a la velocitat v , que és sensiblement la mateixa. Cerquem, doncs, l'equació de l'ona en el cas no relativista tenint $E = \frac{p^2}{2m}$ com a guia:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \psi(x,t)}{\partial t} = -iE/\hbar \psi(x,t) \\ \frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial x^2} = -p^2/\hbar^2 \psi(x,t) \end{array} \right\} \longrightarrow i\hbar \frac{\partial \psi(x,t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial x^2}. \quad (1.16)$$

La presència d'inhomogeneïtat fa que l'ona associada a la partícula no siga ja una ona plana,

²Fixem-nos en primer lloc que la particularització de l'equació (1.15) al cas del fotó ($m_0 = 0$, $v = c$) retroba l'equació de D'Alembert per al camp escalar $\psi(x,t)$. La radiació electromagnètica segueix aquesta mateixa fórmula per a cadascun dels components del camp elèctric o, dit d'una altra manera, el camp que hi ha en (1.12) és vectorial per al cas de la llum. El caràcter vectorial permet definir una altra propietat de la radiació a la qual anomenem polarització, que no és una altra cosa que l'angle que forma el camp elèctric amb un eix predeterminat. La polarització està íntimament relacionada amb l'espín del fotó. La polarització no pot ser descrita, però, per l'equació escalar (1.15) de K-G.

sinó una altra qualsevol que podem escriure, però, com superposició d'ones planes

$$\psi(x, t) = \int c(p) e^{i(px-Et)/\hbar} dp. \quad (1.17)$$

Si el medi és no homogeni i l'estat no estacionari, l'energia no serà constant. No obstant això, en cada instant haurà de succeir que $E = \frac{p^2}{2m} + V(x)$, on $V(x)$ representa l'energia potencial. De manera similar a com hem fet abans, cerquem l'equació d'aquesta ona:

$$\left. \begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} &= \int E c(p) e^{i(px-Et)/\hbar} dp \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} &= \int \frac{p^2}{2m} c(p) e^{i(px-Et)/\hbar} dp \\ V(x)\psi(x, t) &= \int V(x)c(p)e^{i(px-Et)/\hbar} dp \end{aligned} \right\} \longrightarrow \quad (1.18)$$

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x)\psi(x, t) \equiv \hat{\mathcal{H}}\psi(x, t),} \quad (1.19)$$

on $\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)$ és l'anomenat operador Hamiltonià del sistema.

Aquesta és la famosa equació de Schrödinger. Cal dir que ni aquesta equació (1.19), ni l'equació de K-G (1.15), inclouen l'espín. L'equació de Schrödinger és més manejable que la de K-G. Tot i així, els resultats que se'n deriven d'una i altra per al càlcul atòmic i molecular ordinari són molt semblants. A manera de curiositat direm que K-G destrueix la degeneració d'estats amb igual nombre quàntic n i diferent ℓ que hi ha a l'àtom d'hidrogen (vegeu e.g. Davydov[4], p. 230), però les diferències són molt petites. Per exemple, els estats 2s i 2p difereixen tan sols en el 0.003 % de la seua energia. Tanmateix, és possible incorporar l'espín de manera fenomenològica en la mecànica ondulatoria de Schrödinger de manera molt senzilla, com veurem al llarg del curs. Per aquests motius la mecànica ondulatoria de Schrödinger és el model més utilitzat per estudiar àtoms, molècules i sòlids, on els efectes relativistes són introduïts, si s'escau, fenomenològicament. L'equació de Schrödinger té, sobre la de K-G, la virtut de ser de primer ordre respecte de les derivades temporals. Açò comporta que si es coneix l'operador Hamiltonià $\hat{\mathcal{H}}$ del sistema i la funció en un instant t_0 , $\psi(x, t_0)$ es pot determinar unívocament $\psi(x, t)$ per a qualsevol temps t posterior. En efecte:

$$\begin{aligned} \psi(t_0 + \Delta t) &= \psi(t_0) + \left(\frac{\partial \psi}{\partial t}\right)_0 \Delta t + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2}\right)_0 (\Delta t)^2 + \dots \\ &= \psi(t_0) - i/\hbar (\Delta t) \hat{\mathcal{H}}\psi(t_0) + \frac{1}{2!} (\Delta t)^2 \frac{\partial}{\partial t} (-i/\hbar \hat{\mathcal{H}}\psi(t_0)) + \dots \\ &= \psi(t_0) - i/\hbar (\Delta t) \hat{\mathcal{H}}\psi(t_0) + \frac{1}{2!} (\Delta t)^2 / \hbar^2 \hat{\mathcal{H}}^2 \psi(t_0) + \dots \\ &= e^{i \Delta t \hat{\mathcal{H}}/\hbar} \psi(t_0). \end{aligned}$$

Quina és l'equació relativista per a partícules amb espín? Aquesta s'anomena equació de Dirac en honor al seu descobridor. Dirac va agafar un punt de partida similar al que hem adoptat per deduir l'equació (1.15) de K-G: $E = \sqrt{p^2 c^2 + m_0^2 c^4}$. Però hi ha un diferència important: l'energia està elevada a la primera potència, cosa que originarà una equació de primer ordre respecte de les derivades temporals, pareguda a la de Schrödinger,

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = \hat{\mathcal{H}}_D \psi(x, t) \quad (1.20)$$

la qual permetrà construir una mecànica amb un principi de causalitat: si es coneix l'operador Hamiltonià $\hat{\mathcal{H}}_D$ del sistema i la funció en un instant t_0 , es podrà determinar unívocament aquesta funció en qualsevol temps t posterior. És clar que per a tenir la primera potència de l'energia, cal enfrontar-se amb una rel quadrada... No entrarem en detalls atès que l'estudi de l'equació de Dirac va més enllà dels objectius del curs. Sols indicaré que Dirac va trobar una sortida fent ús d'un Hamiltonià $\hat{\mathcal{H}}_D$ matricial i una funció d'ona vectorial (de quatre components) amb la qual l'espín queda incorporat de manera natural.

1.5 Operadors

Si reflexionem sobre el procediment seguit per a obtenir les equacions de les ones de matèria, en particular l'equació de Schrödinger, (1.19), ens adonem que hem construït un operador matemàtic que, en aplicar-lo de manera convenient sobre la funció d'ona, dóna zero:

$$\begin{aligned} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) - i \hbar \frac{\partial}{\partial t}\right) \int c(p) e^{i(px-Et)/\hbar} dp = \\ \int \left(\frac{p^2}{2m} + V - E\right) c(p) e^{i(px-Et)/\hbar} dp = 0. \end{aligned} \quad (1.21)$$

La comparació de les parts esquerra i dreta de l'equació anterior suggereix una regla d'obtenció de l'equació (1.19) mitjançant substitucions formals. En efecte, si partim de l'equació clàssica de l'energia, $(\frac{p^2}{2m} + V - E)$, i fem les substitucions formals:

$$p \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} ; \quad x \rightarrow x \cdot ; \quad E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \quad (1.22)$$

obtenim l'equació d'Schrödinger (1.10).

Quan aquests operadors actuen sobre ones planes $\psi(x, t) = e^{i(px-Et)/\hbar}$ donen lloc a equacions d'autovalors³, on el moment lineal i l'energia cinètica són els corresponents valors propis:

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \psi = p \psi \quad (1.23)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi = T \psi \quad (1.24)$$

³Una equació d'autovalors o de valors propis és aquella equació diferencial de la forma $\hat{L}f = \lambda f$, on \hat{L} és un operador diferencial, f és anomenada autofunció o funció pròpia de l'operador \hat{L} i λ és una constant anomenada autovalor o valor propi d'aquest operador.

Recordem que les ones planes estan associades a partícules que es mouen a través d'un medi homogeni i que tenen, per tant, moment lineal p i energia cinètica T constants. Aquestes constants són precisament els autovalors, o valors propis, que s'obtenen en aplicar els operadors associats a moment i energia cinètica sobre la funció $\psi(x, t)$ de l'ona plana.

En l'apartat següent veurem que l'operador Hamiltonià $\hat{\mathcal{H}}$, suma dels operadors d'energia cinètica $\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$ i energia potencial $\hat{V} = V(x)$, també dóna lloc a una equació de valors propis si actua sobre ones estacionàries. Les ones estacionàries estan associades a partícules en estats de moviment estacionari, és a dir, estats de moviment amb energia constant. Mostrarem que els autovalors de l'operador Hamiltonià $\hat{\mathcal{H}}$ són precisament les energies d'aquests estats de moviment estacionaris.

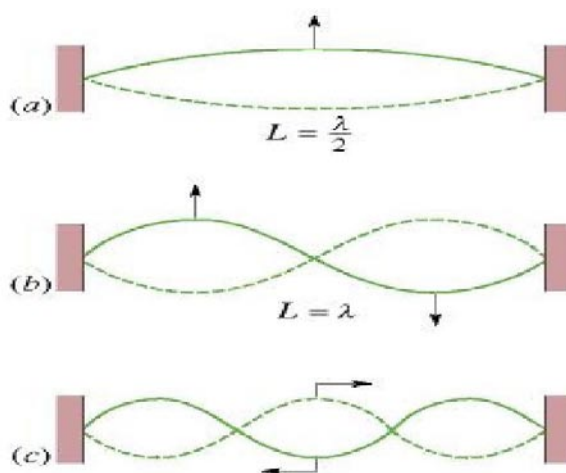


Figura 1.7: Ones estacionàries. Primer, segon i tercer harmònics.

1.6 Estats estacionaris

Abans d'entrar en aquest apartat recordem com generar ones estacionàries en una corda unida rígidament pels seus dos extrems (e.g. una corda de guitarra). Partim de la corda en repòs. Aleshores efectuem un treball (que acumulem en forma d'energia potencial elàstica) i separem la corda de la posició d'equilibri (vegeu figs. 1.7a i 1.7b). Tot seguit la soltem i, aleshores, l'energia potencial acumulada es converteix en energia cinètica que creix fins un màxim quan la corda passa per la posició d'equilibri i torna a minvar fins a zero quan s'aconsegueix una amplitud idèntica a la inicial però en sentit contrari. Si el sistema no dissipa energia, per fregament amb l'aire o en els extrems, el moviment no pararia mai: és estacionari amb una energia constant i unes configuracions espacials que es reproduïxen a intervals constants de temps. L'ona estacionària pot ser vista com suma de dues ones viatgeres en direccions oposades (ve-

geu figura 1.7c). En el cas harmònic, $y = A \sin(kx - \omega t) + A \sin(kx + \omega t) = 2A \sin kx \cos \omega t$. En general, les ones estacionàries són de la forma $y = f(t) \cdot g(x)$ i presenten energia constant.

La forma més general de moviment ondulatori estacionari és aquella en la qual la configuració espacial de l'amplitud en qualsevol instant donat es reproduïx exactament a intervals constants de temps. Això requereix que la funció d'ona pugui ser factoritzada com el producte d'una funció espacial per una funció temporal periòdica. L'equació més general que podem proposar és:

$$\psi(x, t) = \varphi(x)g(t) \quad (1.25)$$

Si substituïm aquesta funció en (1.19), obtenim:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\varphi(x)} \frac{\partial^2 \varphi(x)}{\partial x^2} + V(x) = i\hbar \frac{1}{g(t)} \frac{\partial g(t)}{\partial t} = \lambda \quad (1.26)$$

La part esquerra és exclusivament funció de les coordenades, mentre que la dreta ho és del temps, també exclusivament. El compliment simultani de les dues premisses implica que cap d'elles pot dependre, en realitat, ni de les coordenades ni del temps (és a dir, que el tipus de relació funcional és constant). En conseqüència, aconseguim la factorització de la solució de l'equació diferencial en dues equacions de valors propis:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \varphi(x)}{\partial x^2} + V(x) \varphi(x) = \lambda \varphi(x) \quad (1.27)$$

$$i\hbar \frac{\partial g(t)}{\partial t} = \lambda g(t) \quad (1.28)$$

L'equació (1.28) té una solució immediata: $g(t) = e^{-i\lambda t/\hbar}$. Què representa λ ? D'acord amb l'equació (1.21) podem escriure que:

$$\underbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)\right)}_{\hat{\mathcal{H}}} \psi(x, t) = \int \underbrace{\left(\frac{p^2}{2m} + V\right)}_E c(p) e^{i(px - Et)/\hbar} dp \quad (1.29)$$

on havíem anomenat operador Hamiltonià $\hat{\mathcal{H}}$ al conjunt d'operacions que generen l'energia E dins la integral.

Si el moviment és estacionari, E és una constant. Aleshores, pot quedar fora de la integral. A partir de l'equació anterior inferim, doncs, que:

$$\hat{\mathcal{H}}\psi(x, t) = E\psi(x, t) \quad (1.30)$$

és a dir,

$$\hat{\mathcal{H}}\varphi(x)g(t) = E\varphi(x)g(t) \quad (1.31)$$

Com resulta que $\hat{\mathcal{H}}$ no actua sobre la coordenada temporal, tenim:

$$\hat{\mathcal{H}}\varphi(x)g(t) = g(t)\hat{\mathcal{H}}\varphi(x) \quad (1.32)$$

A partir de les equacions (1.31) i (1.32) resulta:

$$\hat{\mathcal{H}}\varphi(x) = E\varphi(x). \quad (1.33)$$

Tornem ara sobre l'equació (1.27). Aquesta pot ser reescrita de la següent manera:

$$\hat{\mathcal{H}}\varphi(x) = \lambda\varphi(x), \quad (1.34)$$

amb la qual cosa la identificació de λ amb l'energia total E resulta immediata. En conseqüència, la funció temporal esdevé: $g(t) = e^{-iEt/\hbar}$.

Observem que l'equació (1.27), o el que és el mateix l'equació (1.34), és l'equació de valors propis de l'energia total o operador Hamiltonià $\hat{\mathcal{H}}$. Aquest operador l'hem construït mitjançant les substitucions formals (1.22) en la fórmula clàssica de l'energia total. El seu valor propi és precisament l'energia total.

1.7 Estats propis i no propis de l'operador Hamiltonià

De l'apartat anterior s'infereix que si $\varphi(x)$ és una funció pròpia de l'Hamiltonià, el seu valor propi associat és l'energia total del sistema i la funció d'ona es pot escriure en la forma $\psi(x, t) = \varphi(x)e^{-iEt/\hbar}$.

Podem utilitzar el conjunt de funcions pròpies $\{\varphi_i\}$ associades a les energies $\{E_i\}$ per construir altres funcions no pròpies $f(x)$ que donen compliment a les mateixes condicions de contorn que els elements φ_i ,

$$f(x) = \sum_j c_j \varphi_j(x) \quad (1.35)$$

Tenen aquestes funcions algun significat físic? Veurem que sí. A tal efecte considerem la següent funció,

$$\psi(x, t) = \sum_j c_j \varphi_j(x) e^{-iE_j t/\hbar} \quad (1.36)$$

De seguida ens adonem que $\psi(x, 0) = f(x)$ i que $\psi(x, t)$ és solució de l'equació de Schrödinger. En efecte:

$$\begin{cases} \hat{\mathcal{H}} \sum_j c_j \varphi_j(x) e^{-iE_j t/\hbar} = \sum_j c_j E_j \varphi_j(x) e^{-iE_j t/\hbar} \\ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_j c_j \varphi_j(x) e^{-iE_j t/\hbar} = \sum_j c_j E_j \varphi_j(x) e^{-iE_j t/\hbar}. \end{cases} \quad (1.37)$$

Els estats no propis es corresponen amb funcions no estacionàries que no es poden factoritzar com a producte d'una funció $\varphi(x)$ i una part temporal harmònica i no tenen una energia constant en el temps.

En casos particulars és possible demostrar matemàticament que qualsevol funció $f(x)$ amb unes determinades condicions de contorn pot ser escrita com una combinació lineal de les funcions pròpies de l'Hamiltonià que tinguen idèntiques condicions de contorn, equació (1.35). En mecànica quàntica es *postula* que, per a qualsevol problema físic, la base de funcions pròpies de l'Hamiltonià és un *conjunt complet*, és a dir, es generalitza, sense demostració, que sempre serà possible expandir una funció $f(x)$ com una combinació lineal de les funcions pròpies. No s'ha trobat cap exemple que contradigui aquest postulat.

1.8 Normalització de la funció d'ona. Probabilitat

És obvi que si $\varphi_i(x)$ és funció pròpia de l'Hamiltonià amb energia E_i també ho són, i estan associades amb la mateixa energia, les infinites funcions $F = c \cdot \varphi_i(x)$ on c és qualsevol nombre complex.

En mecànica ondulatoria clàssica el quadrat de la funció és proporcional a la intensitat de la llum, és a dir, al nombre de fotons. Ara bé, si disminuïm aquesta intensitat fins a l'extrem que en un volum finit de l'espai es pugui trobar un nombre reduït de fotons en unes posicions concretes, arribem a una certa paradoxa: la funció s'estén a tot l'espai mentre que els fotons ocupen unes poques posicions perfectament localitzades (figura 1.3). Aquesta paradoxa es

pot salvar si tenim en compte que en grans col·lectivitats percentatge i probabilitat estan determinats pel mateix valor numèric.⁴ Aleshores, reinterpretem el quadrat de la funció en un sentit probabilístic de trobar partícules. En el cas de l'equació de Schrödinger, atès que les funcions són complexes, calcularem el quadrat del seu mòdul i, si volem assignar el valor unitat a la probabilitat de trobar el sistema en qualsevol lloc, triarem funcions *normalitzades*, és a dir aquelles que:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x, t)|^2 dx = 1. \quad (1.38)$$

Fixem-nos que cal que $\psi(\pm\infty, t) = 0$ si volem que ψ siga normalitzable. Tanmateix, d'acord amb aquesta interpretació, $|\psi(x, t)|^2$ representa la probabilitat de trobar la partícula que constitueix el nostre sistema en el volum dx situat en la posició x . D'acord amb açò, podem determinar el valor mitjà $\langle x \rangle$ de la posició fent ús de la fórmula del valor mitjà:

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x, t)^* x \psi(x, t) dx \quad (1.39)$$

si la funció està normalitzada, i, si no ho està, mitjançant l'expressió:

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \psi(x, t)^* x \psi(x, t) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \psi(x, t)^* \psi(x, t) dx}. \quad (1.40)$$

Exercici: Considereu la funció no normalitzada $f(x) = e^{-x^2}$. A partir que $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$, normalitzeu-la. Solució: $F(x) = (2/\pi)^{1/4} e^{-x^2}$.

1.9 L'experiment del polaritzador de Dirac

L'objectiu d'aquest apartat és aprofundir en el significat dels coeficients que permeten l'expansió d'un estat no propi en termes d'estats propis, equació (1.35). A tal efecte imaginem que fem passar un feix de llum monocromàtica

⁴Si la meitat de la loteria s'ha venut en una determinada població, la probabilitat que toque un dels premis allí és del 50 %. Tanmateix, el percentatge de premis que s'obtidran allí serà també el 50 % del total.

a través d'un polaritzador vertical i després a través d'un polaritzador horitzontal (vegeu més detalls a l'apèndix F de Química Quàntica [9]). El resultat és que no hi ha llum emergent. Si intercalem, però, entre els dos polaritzadors, un tercer polaritzador addicional inclinat 45° , es produeix el sorprenent resultat que sí que hi ha llum emergent. És a dir, amb dos filtres no passa llum, però en afegir-ne un tercer, tot deixant intactes els altres dos, en lloc de tenir l'objecte més opac, el tenim més transparent.

El principi clàssic de superposició proporciona una resposta simple a aquest fet. Els camps elèctrics i magnètics de la radiació incident són vectors que es poden descompondre formalment en components vertical i horitzontal. La col·locació consecutiva d'un polaritzador vertical seguit d'un horitzontal impedeix l'emergència de cap component de la llum. Però, en col·locar intercalat un polaritzador inclinat 45° , proporcionem un mecanisme per al pas de la llum. En efecte, imaginem que partim d'un vector camp elèctric polaritzat \vec{E}_θ . El polaritzador vertical deixa passar la component vertical, $(E_\theta \cos \theta \vec{i})$ d'aquest camp. El polaritzador de 45° deixa passar la component $(E_\theta \cos \theta \sqrt{2}/2)$ del camp incident en una direcció de 45° . Finalment, el polaritzador horitzontal deixa passar la component **no nul·la** $(E_\theta \cos \theta \sqrt{2}/2 \sqrt{2}/2)$ del camp incident, en la direcció horitzontal. La intensitat incident és proporcional al quadrat de l'amplitud incident, $I_0 \propto E_\theta^2$. La intensitat emergent, **no nul·la**, és proporcional al quadrat de l'amplitud emergent, $I_f \propto E_\theta^2 \cos^2 \theta / 4$.

Escriguem la descomposició vectorial del camp elèctric de la radiació:

$$\vec{E}_\theta = E_0 \vec{i} + E_{90} \vec{j} \quad (1.41)$$

El quadrat de l'amplitud és proporcional a la intensitat, és a dir, és proporcional al nombre de fotons. Els quadrats de les components E_0 i E_{90} estan relacionats entre si:

$$|E_0|^2 = \cos^2 \theta |E_\theta|^2 \quad ; \quad |E_{90}|^2 = \sin^2 \theta |E_\theta|^2 \quad (1.42)$$

$$|E_0|^2 + |E_{90}|^2 = |E_\theta|^2 (\cos^2 \theta + \sin^2 \theta) = |E_\theta|^2 \quad (1.43)$$

De les equacions (1.42) i (1.43) inferim que $\cos^2 \theta$ representa la fracció de llum polaritzada verticalment o fracció del nombre de fotons amb aquesta polarització. Igualment, $\sin^2 \theta$ fa referència a la fracció de llum o fracció del nombre de fotons amb polarització horitzontal.

Les equacions (1.42) i (1.43) són vàlides per a qualsevol intensitat. Imaginem un experiment en el qual anem minvant la intensitat (és a dir, anem minvant

el nombre de fotons) fins un límit on hi ha un sol fotó polaritzat. Què succeeix quan l'esmentat fotó travessa un polaritzador? Passa a través del polaritzador o no passa? Passa un tros de fotó i la resta s'absorbeix religiosament d'acord amb les equacions (1.41), (1.42) i (1.43)? Com que el fotó és l'*indivisible lluminós*, s'infereix que pot ocórrer una d'entre les dues possibilitats següents: passa o no passa. El que mai farà és dividir-se en dues parts de manera que una quede absorbida i l'altra passe.

Però, passa o no passa? Allò que podem dir és que tal vegada passarà o tal vegada no. Però podem avançar un poc més si reinterpretem el principi de superposició per al cas en què hi ha un fotó. Assumim l'amplitud d'un fotó com a unitat d'amplitud i anomenem \vec{E}_θ , \vec{E}_0 , \vec{E}_{90} les amplituds d'un fotó polaritzat θ° , 0° i 90° , respectivament. Aleshores:

- Els quadrats dels coeficients de l'expansió de l'amplitud \vec{E}_θ en termes de la base \vec{E}_0, \vec{E}_{90} ($\vec{E}_\theta = \cos \theta \vec{E}_0 + \sin \theta \vec{E}_{90}$) representen *probabilitats* que els fotons individuals travessen o no, respectivament, els polaritzadors vertical i horitzontal.
- Comprovem que la probabilitat total és 1: $\cos^2 \theta + \sin^2 \theta = 1$.
- La probabilitat que té un fotó de ser absorbit multiplicada pel nombre de fotons de la col·lectivitat estadística de fotons, que constitueix la radiació electromagnètica, és precisament igual al nombre de fotons absorbits. Recordem el que havíem dit ja en la secció anterior: en els col·lectius estadístics, *probabilitat* i *fracció* són valors idèntics.

Acceptat el raonament anterior, imaginem que un fotó ha travessat un polaritzador. Tenim la certesa absoluta que travessarà qualsevol altre polaritzador paral·lel a l'anterior i serà indefectiblement absorbit per un polaritzador perpendicular.

Aquest resultat és interessant en el següent sentit: en establir, *mitjançant una mesura* (en aquest cas, fer incidir el fotó sobre el polaritzador), el valor d'una magnitud (en aquest cas, la polarització), sempre que repetirem la mesura obtindrem el mateix valor (polarització vertical, per exemple).

Imaginem que, d'alguna manera, generem una radiació electromagnètica monocromàtica (una mescla de N fotons amb idèntica freqüència). Imaginem, però, que no tenim cap informació sobre l'angle de polarització. En mesurar

la polarització d'aquest col·lectiu hi haurà fotons que passaran el polaritzador i d'altres que no ho faran, segons unes certes probabilitats. A partir del coneixement d'aquestes probabilitats podrem calcular el valor mitjà de polarització dels fotons incidents (és a dir, la polarització de la llum). La mesura individual sempre té com a resposta passar o no passar (polarització vertical o horitzontal), mentre que el valor *macroscòpic* és la mitjana sobre aquestes polaritzacions *pures*.

Val la pena fer un comentari, al fil d'aquest experiment, sobre el significat *radicalment distint* del concepte de *mesura* en mecànica quàntica i mecànica clàssica: en mecànica clàssica *mesurar* significa comparar amb un patró, i aquest procés s'imagina sempre realitzable sense que hi haja cap alteració del sistema mesurat. Existeix, però, un límit del nostre poder d'observació i de la magnitud de l'alteració de l'estat del sistema que acompanya l'acte de mesura (límit inherent a la naturalesa de les coses: la naturalesa del fotó implica una possible alteració del seu estat quan se'n mesura la polarització). El límit esmentat és impossible de superar malgrat el perfeccionament de les tècniques de mesura. **Direm que un sistema és macroscòpic o clàssic si l'alteració de l'estat del sistema ocasionada per la mesura que es realitza sobre ell, es pot considerar rebutjable.** A aquests sistemes els podrem aplicar la mecànica clàssica. Al contrari, *un sistema serà quàntic o microscòpic si l'alteració que acompanya la mesura no és rebutjable.* A aquests sistemes no els podrem aplicar la mecànica clàssica. Veiem, doncs, que *els conceptes de gran i petit deixen de tenir un significat relatiu per a passar a tindre un significat absolut.* Podem dir que un sistema és gran o macroscòpic, sense tenir la limitació de dir més gran que un altre.

A manera de resum remarquem els punts més significatius de la discussió anterior:

1. El polaritzador és l'*aparell de mesura*. En aquest cas particular de mesures de polarització, sols hi ha dos valors possibles per al resultat de la mesura (passar o no passar). Anomenarem aquests valors (els únics que podem llegir a l'aparell de mesura) *valors propis*.
2. Després de mesurar es produeix una *reducció de la funció d'ona* i el sistema passa a estar en un *estat propi* de l'aparell de mesura.
3. El conjunt de tots els estats propis forma un *conjunt complet* (en aquest cas E_0 i E_{90} formen un *conjunt complet*). Entenem per *conjunt complet* aquell conjunt de funcions que tenen la propietat que qualsevol estat del sistema pot expressar-se com una combinació lineal d'aquests estats propis.
4. El *quadrat del coeficient* $|c_i|^2$, corresponent a l'estat propi ϕ_i en la combinació lineal de l'estat del sistema en termes de la base completa, té significat de probabilitat de trobar el sistema en aquest estat propi.

1.10 Adjunt d'un operador. Operador hermític

Donat un operador \hat{A} que actua sobre funcions $f_i(x)$ (al conjunt de les funcions sobre les quals actua l'operador \hat{A} se l'anomena el seu *domini*), es defineix un altre operador \hat{B} , que representem $\hat{B} = \hat{A}^+$ i que anomenem *adjunt* de l'operador \hat{A} , com aquell que dóna compliment a:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f_i(x)^* \hat{A} f_j(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} [\hat{A}^+ f_i(x)]^* f_j(x) dx. \quad (1.44)$$

Diem que un operador és *hermític* si coincideix amb el seu adjunt.

Exercicis

1. Comproveu que l'operador x és hermític sobre un domini de funcions quadràticament integrables (i.e. aquelles que $\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x, t)|^2 dx < \infty$).

Solució: La posició x és un nombre real, aleshores $x = x^*$ i és immediat que:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f_i(x)^* x f_j(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} [x f_i(x)]^* f_j(x) dx \quad (1.45)$$

2. Utilitzeu un conjunt de funcions quadràticament integrables i comproveu que \hat{p} és hermític. És hermític en considerar-lo un operador definit en l'espai expandit pel conjunt de funcions (e^{ikx})? Demostreu que l'operador d/dx no és hermític.
3. Comproveu que $(\hat{A}\hat{B})^+ = \hat{B}^+\hat{A}^+$.

Solució:

$$\begin{aligned} \int f_1(x)^* \hat{A}\hat{B} f_2(x) dx &= \int f_1(x)^* \hat{A} \chi(x) dx = \int [\hat{A}^+ f_1(x)]^* \hat{B} f_2(x) dx \\ &= \int \zeta(x)^* \hat{B} f_2(x) dx = \int [\hat{B}^+ \zeta(x)]^* f_2(x) dx \\ &= \int [\hat{B}^+ \hat{A}^+ f_1(x)]^* f_2(x) dx \end{aligned}$$

però per definició

$$\int f_1(x)^* (\hat{A}\hat{B}) f_2(x) dx = \int [(\hat{A}\hat{B})^+ f_1(x)]^* f_2(x) dx \rightarrow (\hat{A}\hat{B})^+ = \hat{B}^+ \hat{A}^+$$

4. Considereu un operador qualsevol \hat{O} . Demostreu que $\hat{O}^\dagger \hat{O}$ és hermític i que $\langle \Phi | \hat{O}^\dagger \hat{O} | \Phi \rangle \geq 0$.
5. Considereu dos operadors hermítics \hat{A} , \hat{B} definitis sobre un domini de funcions integrables. Demostreu que l'operador $\hat{C} = \hat{A}\hat{B}$ és hermític si $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$.
6. Considereu els operadors hermítics $\hat{x} = x$ i $\hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dx}$ definitis sobre un domini de funcions integrables. Demostreu que $\hat{A} = \frac{1}{2}(x\hat{p} + \hat{p}x)$ és hermític.

A partir dels teoremes enunciats en els problemes anteriors i tenint en compte que qualsevol magnitud física pot expressar-se en termes de coordenades i moments, concloem que, associat a qualsevol magnitud física, sempre podem construir un operador hermític.⁵

Explicitem de nou la definició d'operador hermític. Diem que un operador \hat{Q} és hermític si, i únicament si:

$$\int \psi_i^* \hat{Q} \psi_j dx = \int (\hat{Q} \psi_i)^* \psi_j dx \quad (1.46)$$

açò mateix en notació de Dirac s'expressa de la següent manera:

$$\langle \psi_i | \hat{Q} | \psi_j \rangle = \langle \psi_j | \hat{Q} | \psi_i \rangle^* \quad (1.47)$$

Aquests operadors tenen la propietat que tots els seus valors propis són nombres reals i les funcions pròpies associades a valors propis λ_i , λ_j diferents són ortogonals, és a dir, $\int \psi_i^* \psi_j dx \equiv \langle \psi_i | \psi_j \rangle = 0$.

Per a comprovar que els valors propis de \hat{Q} són reals utilitzarem ψ_i , una de les seues funcions pròpies, considerarem l'equació (1.47) en el cas particular $i = j$, i anomenarem λ_i l'autovalor associat a ψ_i . Tenim que:

$$\langle \psi_i | \hat{Q} | \psi_i \rangle = \lambda_i \langle \psi_i | \psi_i \rangle$$

⁵Si una magnitud C s'expressa clàssicament com a producte d'altres dues A i B , $C = A \cdot B = B \cdot A$, i els operadors associats a A i B no commuten, a l'hora de construir l'operador associat a C hi ha una ambigüïtat en l'ordre en què cal realitzar el producte. Hom pot argumentar que clàssicament també és cert que $C = (A \cdot B + B \cdot A)/2$, cosa que no genera cap ambigüïtat en la construcció de l'operador associat que, a més, resulta ser hermític perquè ho són \hat{A} i \hat{B} . De vegades hi ha, però, més d'una alternativa per construir un operador hermític associat a C . Per exemple, en sistemes d'electrons amb massa dependent de la posició de la física de l'estat sòlid l'operador que s'utilitza habitualment associat a l'energia cinètica $p^2/2m(x)$ és $\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{d}{dx} \frac{1}{m(x)} \frac{d}{dx}$.

$$\langle \psi_i | \hat{Q} | \psi_i \rangle^* = \lambda_i^* \langle \psi_i | \psi_i \rangle^* = \lambda_i^* \langle \psi_i | \psi_i \rangle$$

on hem utilitzat la igualtat $\langle \psi_i | \psi_i \rangle^* = \langle \psi_i | \psi_i \rangle$, ja que la norma d'un vector és un nombre real (o el que en aquest cas és el mateix, la integral del quadrat del mòdul d'un nombre complex és real).

La igualtat dels termes de l'esquerra, derivada de l'equació (1.47), fa concloure que $\lambda = \lambda^*$, és a dir, que λ és real.

Hem demostrat que els autovalors dels operadors hermítics són reals. Ara demostrarem que els autovectors associats amb valors propis distints són ortogonals. Ho derivarem també des de la seua definició, equació (1.47). Considerem dues funcions pròpies ψ_i, ψ_j amb valors propis $\lambda_i \neq \lambda_j$:

$$\begin{aligned} \langle \psi_i | \hat{Q} | \psi_j \rangle &= \lambda_j \langle \psi_i | \psi_j \rangle \\ \langle \psi_j | \hat{Q} | \psi_i \rangle^* &= \lambda_i \langle \psi_j | \psi_i \rangle^* = \lambda_i \langle \psi_i | \psi_j \rangle \end{aligned}$$

Considerant la igualtat dels membres esquerres, derivada de l'equació (1.47), concloem que ha de succeir $\lambda_i = \lambda_j$, en contra del que hem suposat o que, alternativament, $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = 0$; és a dir, que les funcions són ortogonals, que és allò que volíem demostrar.

Si dues o més funcions tenen el mateix valor propi s'anomenen *degenerades*. Anomenem *degeneració* al nombre de funcions amb el mateix valor propi. Ens preguntem: són també ortogonals dues funcions degenerades? La resposta és que *no ho són necessàriament*. Ara bé, si dues funcions estan degenerades, qualsevol combinació lineal és una funció pròpia amb el mateix valor propi.⁶ Aleshores, sempre és possible triar funcions degenerades que siguin ortogonals.

1.11 Valors mitjans

Considerem un estat *no propi* ϕ de l'operador hermític \hat{Q} . Aquest operador té un conjunt complet de funcions pròpies (Φ_i) (que assumirem ortonormal), associades a un conjunt de valors propis (q_i). Expandim ϕ en termes d'aquest conjunt complet:

$$\phi = \sum_i c_i \Phi_i \quad (1.48)$$

⁶La demostració és trivial: si resulta que $\hat{Q}\psi_i = \lambda\psi_i$ i $\hat{Q}\psi_j = \lambda\psi_j$, tenim que $\hat{Q}(a\psi_i + b\psi_j) = (a\lambda\psi_i + b\lambda\psi_j) = \lambda(a\psi_i + b\psi_j)$.

Aplicuem l'operador \hat{Q} a la funció ϕ :

$$\hat{Q}\phi = \sum_i c_i \hat{Q}\Phi_i = \sum_i c_i q_i \Phi_i. \quad (1.49)$$

Multipliquem ara a l'esquerra per ϕ^* i integrem tot l'espai:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \phi^* \hat{Q}\phi dx = \sum_{ij} c_j^* c_i q_i \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi_j^* \Phi_i dx = \sum_i |c_i|^2 q_i = \langle \hat{Q} \rangle \quad (1.50)$$

Hem trobat, doncs, que el valor mitjà d'una magnitud per a un sistema en un determinat estat ϕ es calcula simplement per mitjà de la integral:

$$\langle \hat{Q} \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi^* \hat{Q}\phi dx. \quad (1.51)$$

Aquest resultat, particularitzat al cas en què \hat{Q} represente el moment lineal, el podem deduir directament a partir del valor expectació de la coordenada, equació (1.39), l'equació de Schrödinger (1.19) i la condició $\psi(\pm\infty, t) = 0$, que vol dir que el sistema no pot desaparèixer allunyant-se indefinidament fins a una distància infinita. En la deducció següent considerarem funcions normalitzades, de manera que:

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \psi(x, t)^* x \psi(x, t) \quad (1.52)$$

Calculem la velocitat $\langle v(t) \rangle$ definida com $\frac{d}{dt} \langle x(t) \rangle = \frac{d}{dt} \int dx \psi(x, t)^* x \psi(x, t)$ o, millor, el moment lineal $\langle p(t) \rangle = m \langle v(t) \rangle$.

$$\langle p(t) \rangle = m \frac{d}{dt} \int dx \psi(x, t)^* x \psi(x, t) = \int dx x m \frac{d}{dt} [\psi(x, t)^* \psi(x, t)] \quad (1.53)$$

Tenim en compte ara l'equació de Schrödinger, equació (1.19), que reescrivim en la forma:

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \frac{i}{\hbar} V(x) \psi \quad (1.54)$$

o, alternativament,

$$\frac{\partial \psi^*}{\partial t} = -\frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2} + \frac{i}{\hbar} V(x) \psi^*. \quad (1.55)$$

Des de les eqs. (1.54) i (1.55), després de multiplicar-les per ψ^* i ψ , respectivament, tenim que:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\psi^* \psi) \equiv (\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t}) = \frac{i\hbar}{2m} (\psi^* \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \psi \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2}). \quad (1.56)$$

Si portem aquest resultat a l'equació (1.53) ens condueix a que:

$$\langle p(t) \rangle = \int dx x \left(\frac{i\hbar}{2} \right) (\psi^* \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \psi \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2}). \quad (1.57)$$

Si escrivim en l'equació (1.57) $dx \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = d(\frac{\partial f}{\partial x}) = df'$ i procedim a integrar per parts, amb la condició que $\psi(\pm\infty) = \psi(\pm\infty)^* = 0$, obtenim,

$$\langle p(t) \rangle = \frac{i\hbar}{2} \int [x \psi^* d(\psi') - x \psi d(\psi^{*'})] \quad (1.58)$$

$$= -\frac{i\hbar}{2} \int [\psi' d(x\psi^*) - \psi^{*'} d(x\psi)] \quad (1.59)$$

$$= -\frac{i\hbar}{2} \int dx \left[\frac{\partial \psi}{\partial x} \psi^* - \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \psi \right] \quad (1.60)$$

Fem notar que hem fet servir la identitat $\psi' x \psi^{*'} - \psi^{*'} x \psi' = 0$ per efectuar el pas de la penúltima a la darrera igualtat.

Si ara ens adonem que $\int dx \frac{\partial}{\partial x}(\psi^* \psi) = \int d(\psi^* \psi) = 0$, perquè les funcions són zero en els límits d'integració, concloem que $\int dx \frac{\partial \psi}{\partial x} \psi^* = -\int dx \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \psi$. Aleshores, podem finalment escriure que:

$$\langle p(t) \rangle = -\frac{i\hbar}{2} 2 \int dx \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} = \int dx \psi^* (-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}) \psi, \quad (1.61)$$

amb la qual cosa comprovem simultàniament que $\hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ i que $\langle p(t) \rangle = \langle \hat{p} \rangle$.

1.12 Compatibilitat i regles de commutació

En aquesta subsecció demostrarem que *si dos operadors commuten existeix almenys un conjunt complet de funcions pròpies comunes*. Si les funcions d'aquest conjunt **compleixen, a més a més, les condicions de contorn del sistema**, aleshores les magnituds associades a aquests operadors seran *compatibles* i podran, doncs, conèixer-se de manera *exacta i simultània*.

Considerem, amb la finalitat de demostrar aquestes propietats, dos operadors \hat{P} i \hat{Q} que commuten. És a dir, que per a qualsevol funció Φ , $\hat{P}\hat{Q}\Phi = \hat{Q}\hat{P}\Phi$. Triem, en particular, l'enèsima funció pròpia de \hat{Q} : $\hat{Q}\Phi_n = q_n\Phi_n$. Tenim que:

$$\hat{Q}(\hat{P}\Phi_n) \equiv \hat{Q}\hat{P}\Phi_n = \hat{P}\hat{Q}\Phi_n = q_n(\hat{P}\Phi_n) \quad (1.62)$$

des de (1.62) inferim que $(\hat{P}\Phi_n)$ és funció pròpia de \hat{Q} amb autovalor q_n . Si Φ_n és no degenerada, és a dir, si cap altra funció linealment independent⁷ presenta el mateix autovalor, aleshores $(\hat{P}\Phi_n)$ ha de ser idèntic a Φ_n excepte, tal vegada, un factor multiplicatiu constant. És a dir, $\hat{P}\Phi_n = p_n\Phi_n$, on p_n és

⁷Per "linealment independent" volem dir que no siga idèntica excepte un factor multiplicatiu constant. És clar que si $\hat{P}\Phi_n = p_n\Phi_n$ també $\hat{P}[c \cdot \Phi_n] = p_n[c \cdot \Phi_n]$, on c és una constant.

l'esmentat factor multiplicatiu. Així, doncs, queda demostrada la proposició. Si la funció Φ_n és degenerada, el resultat a què s'arriba és el mateix, si bé la demostració és un poc més llarga.⁸

Val la pena remarcar que si cap dels conjunts complets propis comuns de dos operadors compleix *les condicions de contorn* d'un problema particular, el coneixement simultani de les variables físiques associades a aquests operadors **no serà possible** en el cas particular esmentat (encara que ho podrien ser en altres casos). Açò és el que passarà amb l'Hamiltonià de la partícula en la caixa i el moment lineal: el conjunt complet (e^{ikx}) és propi de tots dos operadors, però en no complir aquestes funcions les condicions de contorn de la caixa ($\Phi_m(0) = \Phi_m(L) = 0$), el coneixement simultani de l'energia i el moment lineal **no és**, en aquest cas, compatible.

Al contrari, si dos operadors no commuten, de segur que el coneixement simultani exacte de les magnituds físiques associades **no** és possible en cap cas. Aquest és el cas de moment i coordenada.⁹

És costum definir el commutador de dos operadors: $[\hat{Q}, \hat{P}] = \hat{Q}\hat{P} - \hat{P}\hat{Q}$. Si els operadors commuten, el commutador val zero. És distint de zero en cas de no commutació. Des d'un punt de vista físic, la commutació de dos ope-

⁸Suposem que $\hat{Q}\Phi_n = q\Phi_n$ i també que $\hat{Q}\Phi_m = q\Phi_m$. Si \hat{P} i \hat{Q} commuten, $\hat{Q}(\hat{P}\Phi_n) = \hat{P}(\hat{Q}\Phi_n) = q(\hat{P}\Phi_n)$. Aleshores, necessàriament $\hat{P}\Phi_n = c_n\Phi_n + c_m\Phi_m$ i, anàlogament, $\hat{P}\Phi_m = d_n\Phi_n + d_m\Phi_m$. En conseqüència, sempre podem triar dues funcions linealment independents, $\Psi_1 = \Phi_n + \lambda_1\Phi_m$ i $\Psi_2 = \Phi_n + \lambda_2\Phi_m$, de manera que $\hat{P}\Psi_i = p\Psi_i$, $i = 1, 2$. En efecte, si escrivim $\hat{P}(\Phi_n + \lambda\Phi_m) = p(\Phi_n + \lambda\Phi_m)$ i substituïm el resultat d'aplicar \hat{P} a Φ_n i Φ_m , obtenim dues equacions per a λ i p ,

$$p = c_n + \lambda c_m, \quad \lambda p = d_n + \lambda d_m,$$

que presenten dues solucions linealment independents en termes de c_n, c_m, d_n , i d_m .

⁹Veurem més endavant que els operadors associats a dues components del moment angular, com ara \hat{L}_x i \hat{L}_z , no commuten ($[\hat{L}_x, \hat{L}_z] \neq 0$). Ara bé, si el moment angular total és zero, han de ser també zero totes les components. Tenim, aleshores, coneixement simultani de magnituds associades a operadors que no commuten? La resposta és no. La funció pròpia del moment angular total associada al valor zero veurem que és $\Psi_{L=0}(\theta, \phi) = 1/\sqrt{4\pi}$. Aleshores comprovem que $[\hat{L}_x, \hat{L}_z]\Psi_{L=0} = 0$, cosa que indica que, en aquest cas, els operadors commuten i, per tant, el coneixement simultani és possible. Cal recordar (veure seccions 1.7, 1.9 i 1.11) que si un estat no és propi d'un operador, el valor de la magnitud física associada amb aquest operador no està definida en aquest estat (únicament està definit el seu valor mitjà). Així, per exemple, malgrat que $[\hat{L}_x, \hat{L}_z]p_y = 0$, com que l'orbital p_y no és propi ni de \hat{L}_x ni de \hat{L}_z (açò ho veurem en el tema següent), no podrem saber les components x i z del moment angular en l'estat p_y de l'àtom d'hidrogen.

radors representa el fet que la mesura en un sistema de les dues magnituds físiques associades dóna lloc als mateixos resultats, independentment de quina es mesura primer.

1.13 L'espín

La polarització de la llum indica l'angle que forma el camp electromagnètic que constitueix aquesta llum amb un eix fix del laboratori. Aquesta polarització pot ser alterada pels medis on la llum es propaga. Són ben coneguts els canvis de polarització que pateix la llum en passar a través de dissolucions de sucres quirals. Entre les aplicacions tecnològiques de la polarització podem ressaltar la lectura dels discs durs dels ordinadors: es detecten els diferents dominis magnètics del disc il·luminant-los amb un feix laser que és reflectit. El canvi en la polarització del feix reflectit revela la magnetització del domini magnètic il·luminat (efecte Kerr).

El pas de llum a través de polaritzadors, unit a l'existència de fotons (partícules indivisibles de llum), ens ha fet concloure, en seccions anteriors, que els fotons individuals únicament tenen dos possibles estats de polarització, tot i que la col·lecció de fotons pot donar lloc a llum no polaritzada o a altres valors macroscòpics de polarització, diferents de les polaritzacions pures dels fotons individuals. Les dues possibles orientacions del camp electromagnètic respecte un eix extern que pot presentar el fotó, que anomenem estats d'espín del fotó, evidència el caràcter vectorial de l'ona electromagnètica. Per tant, si volem incorporar estats d'espín, necessitem equacions d'ona que siguin vectorials. L'equació d'ona de Schrödinger és però escalar i, per tant, no és prou versàtil per a incorporar l'espín de l'electró, de manera que, com mostrarem de manera detallada en el capítol següent, l'espín haurà de ser afegit a la teoria com una evidència o postulat addicional, tal com s'indica en la següent secció.

Com es va comentar en la secció dedicada a l'ona de matèria, aquest postulat addicional de l'espín pot estalviar-se si l'equació escalar de Schrödinger és reemplaçada per l'equació vectorial de Dirac. La major senzillesa del formalisme de Schrödinger fa, però, que per a la major part d'aplicacions hom faci ús del formalisme de Schrödinger. Per això, aquest serà el formalisme que desenvoluparem en els capítols següents i, per això, ens veiem obligats a incorporar l'espín com un postulat addicional de la teoria.

1.14 Postulats de la Mecànica Quàntica

Exposarem en aquesta secció una relació completa dels postulats de la mecànica quàntica. Cal dir que no hi ha un conjunt únic de postulats i que qualsevol conjunt pot, a més a més, ser enunciat utilitzant diferents llenguatges. Això sí, tots els conjunts són equivalents. Podem passar de manera logicodeductiva d'un grup a un altre. La selecció de postulats que enunciamos ha estat presentada per McWeene[7]. El cinquè dels postulats que presentarem fa referència a l'*espín*. L'*espín* és una variable tipus moment angular. Per motius de completesa incloem ara el postulat, tot i que el justificarem en capítols posteriors, després d'estudiar el moment angular associat al moviment orbital.

Postulat 1. L'estat d'un sistema està completament determinat pel vector d'estat Ψ que varia amb el temps d'acord amb l'equació:

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (1.63)$$

on $\hat{\mathcal{H}}$ és l'operador Hamiltonià associat amb la funció clàssica de Hamilton. Aquesta equació es compleix sempre, *excepte* en l'instant en què es realitza una observació (mesura). S'assumeix que la intervenció de l'observador produeix discontinuïtats i canvis impredecibles.

corolari 1. Si Ψ segueix (1.63), el mateix succeeix amb la funció $(c\Psi)$, on c representa qualsevol constant complexa.

corolari 2. Quan $\hat{\mathcal{H}}$ no depèn del temps, l'equació (1.63) té solucions especials que representen *estats estacionaris*,

$$\Psi = \Phi e^{-iEt/\hbar} \quad (1.64)$$

en els quals el temps apareix en el *factor de fase* $e^{-iEt/\hbar}$, i el *factor d'amplitud* Φ segueix l'equació independent del temps,

$$\hat{\mathcal{H}}\Phi = E\Phi. \quad (1.65)$$

Postulat 2. Per a cada observable físic A pot associar-se un operador hermític $\hat{\mathcal{A}}$ de manera que:

$$\langle A \rangle = \langle \Phi | \hat{\mathcal{A}} | \Phi \rangle \quad (1.66)$$

Mitjançant $\langle A \rangle$ representem el valor expectació de A en l'estat descrit pel vector normalitzat d'estat Φ per a un temps t .

corolari 3. El paràmetre E que apareix en les equacions d'estats estacionaris (1.64) i (1.65) és el valor expectació de l'energia del sistema.

corolari 4. La funció d'ona de Schrödinger, per al cas d'un sistema de més d'una partícula, té el significat següent:

$$|\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N; t)|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N = \mathcal{P}(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \quad (1.67)$$

on \mathcal{P} és la probabilitat de trobar simultàniament la partícula 1 de coordenades \vec{x}_1 entre \vec{x}_1 i $(\vec{x}_1 + d\vec{x}_1)$, la partícula 2 de coordenades \vec{x}_2 entre \vec{x}_2 i $(\vec{x}_2 + d\vec{x}_2)$, etc. per a un temps t .

corolari 5. Un observable físic A té un valor definit en un estat Ψ si, i sols si, Ψ és funció pròpia de l'operador \hat{A} associat a A . Aquest valor concret és precisament el valor propi. Simbòlicament aquesta relació s'escriu,

$$\hat{A}\Psi = A\Psi \quad (1.68)$$

Si Ψ_n és la solució per a la qual A assumeix el valor A_n , l'estat representat per Ψ_n és aquell per al qual la mesura de A dona lloc *obligatòriament* al valor A_n .

corolari 6. L'arrel quadrada del producte de les desviacions quadràtiques ΔA i ΔB , resultat de la repetició de mesures dels observables A i B per a un sistema en un estat Ψ , estan relacionades mitjançant l'equació:

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2} \langle \Psi | \hat{C} | \Psi \rangle \quad (1.69)$$

on,

$$i\hat{C} = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = [\hat{A}, \hat{B}] \quad (1.70)$$

és el commutador dels operadors associats amb A i B .

corolari 7. La velocitat de canvi respecte del temps de qualsevol valor expectació es regeix per:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle A \rangle = \langle \Psi | (\hat{A}\hat{\mathcal{H}} - \hat{\mathcal{H}}\hat{A}) | \Psi \rangle + \langle \Psi | \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} | \Psi \rangle \quad (1.71)$$

on el sistema està descrit pel vector d'estat Ψ , l'evolució temporal del qual està determinada pel Postulat 1.

corolari 8. Hi ha una relació d'incertesa energia-temps,

$$\Delta E \Delta t \geq 1/2 \hbar \quad (1.72)$$

on ΔE és la incertesa (rel quadrada de la desviació quadràtica) en l'energia d'un sistema i Δt és el temps que cal perquè el valor mitjà de la variable dinàmica A canvie una quantitat comparable a la seua incertesa ΔA . Aquest temps està determinat per la fórmula:

$$\Delta t = \frac{\Delta A}{d/dt \langle A \rangle}. \quad (1.73)$$

La deducció podem fer-la des de les equacions (1.69) i (1.71) amb $\hat{B} = \hat{\mathcal{H}}$ i tenint en compte que \hat{A} és una variable dinàmica i, aleshores, és funció de les coordenades i els moments però no és funció explícita del temps, i.e., $\frac{\partial \hat{A}}{\partial t} = 0$.

Si escrivim Δt com indica l'equació (1.73) en l'equació (1.71) obtenim (identificant $\Delta E = \Delta H$)

$$i\hbar \frac{\Delta A}{\Delta t} = \langle \hat{\mathcal{A}}\hat{\mathcal{H}} - \hat{\mathcal{H}}\hat{\mathcal{A}} \rangle \leq 2i\Delta A\Delta E,$$

d'on és immediat que $\Delta E\Delta t \geq \hbar/2$.

Postulat 3. Les solucions del problema d'autovalors $\hat{\mathcal{H}}\Psi = E\Psi$ per a un sistema, l'Hamiltonià del qual és $\hat{\mathcal{H}}$, contitueix un conjunt complet, tancat sota tots els operadors de l'esmentat sistema.

corolari 9. Les solucions Φ_k de l'equació de valors propis $\hat{\mathcal{H}}\Psi = E\Psi$ poden ser triades de manera que formen un conjunt ortonormal, és a dir, amb productes escalars $\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \delta_{ij}$.

corolari 10. Dos operadors $\hat{\mathcal{A}}$ i $\hat{\mathcal{B}}$ posseïxen un conjunt complet d'autovectors comuns si, i sols si, commuten: $[\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{B}}] = \hat{\mathcal{A}}\hat{\mathcal{B}} - \hat{\mathcal{B}}\hat{\mathcal{A}} = 0$. Els autovalors descriuen, aleshores, estats en els quals les variables A i B tenen valors definits simultàniament.

corolari 11. Si el vector d'estat Ψ d'un sistema s'expressa en termes d'autovectors Ψ_k en la forma:

$$\Psi = \sum_k c_k \Psi_k, \quad (1.74)$$

la probabilitat que el sistema arribe a assolir l'estat Ψ_k com a resultat d'un experiment dissenyat per a assolir-lo està determinat per:

$$w_k = |c_k|^2 = |\langle \Psi_k | \Psi \rangle|^2. \quad (1.75)$$

El producte escalar $\langle \Psi_k | \Psi \rangle$ adquireix, d'aquesta manera, significació física.

Postulat 4. Els operadors associats amb les variables de posició i moment d'una partícula commuten excepte en els casos següents:

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = [\hat{y}, \hat{p}_y] = [\hat{z}, \hat{p}_z] = i\hbar \quad (1.76)$$

mentre que els de dues partícules distintes sempre commuten.

corolari 12. Els operadors associats amb múltiples, sumes i productes d'observables, tenen la forma següent:

$$\begin{aligned} cA &\rightarrow c\hat{\mathcal{A}} \\ A + B &\rightarrow \hat{\mathcal{A}} + \hat{\mathcal{B}} \\ AB &\rightarrow \frac{1}{2}(\hat{\mathcal{A}}\hat{\mathcal{B}} + \hat{\mathcal{B}}\hat{\mathcal{A}}). \end{aligned}$$

Postulat 5. Un electró té un moment angular intrínsec representat per un operador vectorial $\hat{\mathcal{S}}$, espín, de components $\hat{\mathcal{S}}_x$, $\hat{\mathcal{S}}_y$, $\hat{\mathcal{S}}_z$. Cada component és un observable amb únics valors possibles $\pm 1/2\hbar$. El moment

magnètic que origina l'espín està relacionat amb ell mitjançant l'equació $\mu = -g\beta\hat{\mathcal{S}}$, on β és el moment clàssicament esperat per a la unitat atòmica de moment angular, i $g = 2.0023$ és el valor que s'observa per a la constant g en el cas d'un electró lliure. Els *operadors* associats a l'espín commuten amb tots els operadors que representen magnituds *clàssiques* però no commuten entre si.

corolari 13. Els operadors d'espín per a un electró tenen les relacions de commutació següents:

$$\begin{aligned} [\hat{\mathcal{S}}_x, \hat{\mathcal{S}}_y] &= i\hbar\hat{\mathcal{S}}_z \\ [\hat{\mathcal{S}}_y, \hat{\mathcal{S}}_z] &= i\hbar\hat{\mathcal{S}}_x \\ [\hat{\mathcal{S}}_z, \hat{\mathcal{S}}_x] &= i\hbar\hat{\mathcal{S}}_y \end{aligned} \tag{1.77}$$

les quals són conseqüència necessària de la isotropia de l'espai sota rotacions d'eixos coordenats.

1.15 La vella teoria quàntica: quantificació de l'acció. Postulat de Bohr

Per qüestions de brevetat no hem fet una revisió històrica de l'adveniment de la mecànica quàntica. Però no podem deixar de fer almenys una pinzellada del punt clau d'allò que alguns anomenen *la vella teoria quàntica* i que es refereix al *mètode* inicial de procedir, que no és un altre que introduir empíricament la quantificació. Així, la mecànica quàntica té el seu punt de partida històric en el postulat de quantificació de Planck de l'energia dels oscil·ladors materials que interaccionaven amb la llum. Amb aquesta idea genial Planck va poder obtenir la fórmula que explicava, per fi, l'espectre de radiació del cos negre. Més endavant, el model atòmic de Bohr, que pot ser formulat a partir del postulat de quantificació del moment angular, explicava l'espectre de l'hidrogen atòmic. Després, Sommerfeld fa una extensió del postulat de quantificació i pot explicar l'espectre de l'hidrogen atòmic en presència d'un camp magnètic (l'anomenat efecte Zeeman). Doncs bé, totes aquestes primeres formulacions de la mecànica quàntica poden ser reformulades a partir d'un únic postulat: la quantificació de l'acció. Presentem aquest principi a la manera que ho fa Sommerfeld¹⁰ en el cas de la quantificació que va introduir Planck per als oscil·ladors materials i que li va permetre explicar l'espectre de radiació del

¹⁰Sommerfeld A., *Ann. de Phys.*, 51:1, 1916; Yourgran, W. and Mandelstam S. *Variational Principles in Dynamics and Quantum Theory*, Dover, Ney York, 1968.

cos negre: l'energia d'un oscil·lador harmònic simple monodimensional s'escriu:

$$E = \frac{p^2}{2m} + 2\pi^2 m \nu^2 q^2 \quad (1.78)$$

A l'espai de fases (p,q), l'equació (1.78) representa una el·lipse d'àrea E/ν .¹¹ Segons Planck, els estats permissibles de l'oscil·lador tenen energies $nh\nu$. Aleshores, l'àrea que hi ha entre dues el·lipses consecutives és h .¹² Però podem calcular l'àrea d'una el·lipse per integració a l'espai de fases, $\oint p dq$. Aleshores, tenim:

$$\left(\oint p dq \right)_n - \left(\oint p dq \right)_{n-1} = h \quad (1.79)$$

En particular, si $n = 1$ no hi ha estat $n - 1 = 0$, per la qual cosa assumim que $(\oint p dq)_1 = h$. Aleshores:

$$\oint p dq = nh \quad (1.80)$$

Equació de quantificació de l'acció. En el cas particular d'una òrbita circular estacionària (on p i r són constants):

$$nh = \oint p dq = \oint p r d\theta = L \int d\theta = 2\pi L$$

$$L = n\hbar \quad (1.81)$$

on (1.81) és el que s'anomena postulat de Bohr.

Aquest postulat (quantificació de l'acció) és la base de la vella teoria quàntica. La reformulació i generalització que posteriorment es va fer de la teoria quàntica, que hem intentat formular en aquest capítol, li va permetre assolir un grau de generalitat que l'ha convertida en l'eix central de la ciència moderna.

¹¹Recordem que l'equació d'una el·lipse és $y^2 + a^2x^2 = r^2$. Els dos radis principals són $r_1(x=0) = r$ i $r_2(y=0) = \frac{r}{a}$. L'àrea de l'el·lipse és $A = \pi r_1 r_2 = \pi \frac{r^2}{a}$.

¹²Per aquest motiu, en mecànica estadística s'assigna una àrea h a la regió de l'espai de fases on l'energia és constant.

1.16 Principi de Heisenberg

El principi de Heisenberg estableix que no és possible tenir coneixement exacte i simultani de dues magnituds físiques conjugades¹³ d'un sistema, com ara la coordenada i el moment. El producte de les imprecisions associades al valor d'aquestes magnituds ha de superar un llindar. Concretament estableix que: $\Delta p \Delta x \geq \hbar/2$. La formulació de la mecànica quàntica que hem fet en aquest capítol no necessita incloure el principi de Heisenberg com un postulat, sinó que pot derivar-lo com un teorema. En l'apartat següent d'exercicis el demostrarem a partir de les expressions matemàtiques dels operadors que representen la coordenada i el moment lineal.

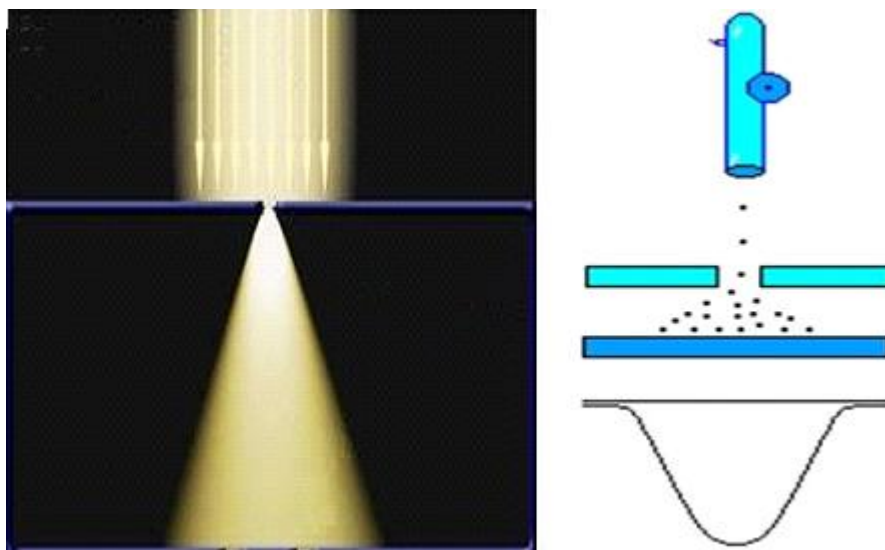


Figura 1.8: El principi de Heisenberg i dualitat ona-partícula.

Més enllà de la demostració matemàtica, podem contemplar el principi de Heisenberg com una conseqüència inevitable de la dualitat ona-partícula. Clàssicament, una partícula és un corpuscle amb una frontera precisa que la separa de l'exterior, mentre que una ona és un camp extens en l'espai. La dualitat implica tenir i no tenir una frontera precisa i comporta incertesa, com es mostra en la figura 1.8. En la part esquerra d'aquesta figura es veu un front lluminós que travessa una escletxa i forma un conus de llum. A la part dreta mostrem un canó que genera un feix de partícules quàntiques que viatgen en la direcció z i travessen l'escletxa. Per ser simultàniament ones, aquestes par-

¹³Anomenem "magnituds físiques conjugades" a dues magnituds, el producte de les quals té dimensions d'acció, és a dir, dimensions d'energia per temps.

tícules quàntiques són també dispersades, en travessar l'escletxa, formant un núvol de partícules en forma de conus. Si el canó hagués generat partícules clàssiques, aquestes no haurien sofert cap dispersió en passar per l'escletxa i, en lloc de conus, haguérem obtingut un feix molt fi viatjant en la mateixa direcció z inicial. En altres paraules, el caràcter ondulatori és el responsable de que la determinació de la posició x d'una partícula, comporte un alteració de la component p_x del moment lineal. A més a més, de l'experiència quotidiana sabem que el conus de llum és més obert quan més petita és l'escletxa. De la mateixa manera, l'alteració de la component p_x és major quan més precisa és la determinació de la coordenada x . Aquesta és l'essència del principi de Heisenberg: no podem tenir coneixement simultani i exacte de coordenada i moment. La major precisió en la determinació d'una de les dues variables irremediament ens abocarà a tenir menor precisió en el valor de l'altra. I és la dualitat ona-partícula la responsable d'aquest comportament i de l'existència del principi de Heisenberg.

Exercicis

1. Comproveu que $[\hat{p}, \hat{x}] = -i\hbar$.

Solució:

$$\begin{aligned} [\hat{p}, \hat{x}]\phi &= -i\hbar \frac{d}{dx}(x\phi) + i\hbar x \frac{d\phi}{dx} \\ &= -i\hbar\phi - i\hbar x \frac{d\phi}{dx} + i\hbar x \frac{d\phi}{dx} \\ &= -i\hbar\phi \end{aligned} \quad (1.82)$$

2. Comproveu que $[\widehat{\Delta p}, \widehat{\Delta x}] = -i\hbar$, on $\widehat{\Delta A} = \hat{A} - \langle A \rangle$.

Solució:

$$\begin{aligned} [\widehat{\Delta p}, \widehat{\Delta x}] &= [\hat{p} - \langle p \rangle, \hat{x} - \langle x \rangle] \\ &= [\hat{p}, \hat{x}] - [\langle p \rangle, \hat{x}] - [\hat{p}, \langle x \rangle] + [\langle p \rangle, \langle x \rangle] \\ &= -i\hbar - 0 - 0 + 0 \\ &= -i\hbar \end{aligned} \quad (1.83)$$

3. Demostreu el principi de Heisenberg: $\Delta p \Delta x \geq \hbar/2$. Ajuda: calculeu el mínim de la funció $F = |\alpha \Delta p + i \Delta x|^2 \geq 0$.

Solució:

$$\begin{aligned} F &= (\alpha \widehat{\Delta p} + i \widehat{\Delta x})(\alpha \widehat{\Delta p} - i \widehat{\Delta x}) \\ &= \alpha^2 \widehat{\Delta p}^2 + \widehat{\Delta x}^2 - i\alpha(\widehat{\Delta p} \widehat{\Delta x} - \widehat{\Delta x} \widehat{\Delta p}) \\ &= \alpha^2 \widehat{\Delta p}^2 + \widehat{\Delta x}^2 - \alpha\hbar \end{aligned} \quad (1.84)$$

Escrivim ara el valor mitjà $\langle F \rangle$ de la magnitud definida positiva F i calculem el seu mínim:

$$\begin{aligned} \langle F \rangle &= \alpha^2 \Delta p^2 + \Delta x^2 - \alpha\hbar \geq 0 \\ d\langle F \rangle/d\alpha = 0 &= 2\alpha \Delta p^2 - \hbar \\ d^2 \langle F \rangle/d\alpha^2 &= 2\Delta p^2 \geq 0 \end{aligned} \quad (1.85)$$

$$\rightarrow \alpha_{min} = \frac{\hbar}{2} \Delta p^{-2}$$

aleshores, el menor valor possible¹⁴ de la mitjana de F és:

$$\langle F \rangle = \frac{\hbar^2}{4} \Delta p^{-4} \Delta p^2 + \Delta x^2 - \frac{\hbar^2}{2} \Delta p^{-2} \geq 0$$

multiplicant per Δp^2 tenim:

$$-\frac{\hbar^2}{4} + \Delta x^2 \Delta p^2 \geq 0$$

d'on deriva directament el principi de Heisenberg:¹⁵ $\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$

4. Calculeu els estats estacionaris i energies associades d'una partícula confinada en una caixa de longitud a .
5. Apliqueu la regla de quantificació de Sommerfeld-Wilson $\oint p dx = nh$ a una partícula confinada en una caixa monodimensional de longitud a . Deduïu l'equació per a les energies permeses d'aquesta partícula confinada. Mostreu que la relació de De Broglie condueix al mateix resultat.

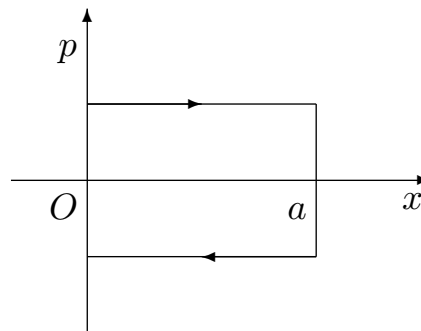


Figura 1.9: Representació en l'espai de fases (p, x) del moviment lliure d'una partícula confinada en una caixa de longitud a .

6. Apliqueu les regles de quantificació de Sommerfeld-Wilson a un rotor rígid de moment d'inèrcia I . Deduïu l'equació per a les energies permeses d'aquest rotor.

¹⁴Aquest valor ha de ser necessàriament positiu per ser el valor mitjà del quadrat d'un mòdul.

¹⁵Cal adonar-se que de la demostració es deriva que:

$$\Delta p = [\langle (\hat{p} - \langle p \rangle)^2 \rangle]^{1/2} \quad \Delta x = [\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle]^{1/2}.$$

7. Apliqueu les regles de quantificació de Sommerfeld-Wilson a l'oscil·lador harmònic simple (una partícula de massa m sotmesa a una força $F = -kx$). Deduïu l'equació per a les energies permeses d'aquest oscil·lador harmònic. (Ajuda: feu el canvi $x = a \sin \theta$ per a resoldre la integral $\int \sqrt{a^2 - x^2} dx$.)
8. Imagineu que Φ_1 i Φ_2 són dues funcions pròpies **no** ortogonals de l'Hamiltonià $\hat{\mathcal{H}}$ amb el mateix valor propi. Construïu, a partir d'aquestes, altres dues funcions pròpies de l'Hamiltonià $\hat{\mathcal{H}}$ amb el mateix valor propi però que siguin ortogonals entre si.
9. Imagineu que (ϕ_i) és un conjunt complet de funcions pròpies de dos operadors lineals \hat{R} i \hat{P} . Demostreu que $[\hat{R}, \hat{P}] = 0$.
10. Diem que els observables $A, B \dots L$ formen un conjunt **complet** d'observables que commuten si tenen un *únic* conjunt complet de funcions pròpies comunes. Les variables dinàmiques representades per observables d'un conjunt complet d'observables que commuten poden ser definides amb absoluta precisió i formen un conjunt complet de variables compatibles. Si es realitza la mesura simultània de totes les variables, la funció d'ona ha de ser pròpia dels operadors $\hat{A}, \hat{B} \dots \hat{L}$ amb valors propis $a, b \dots l$ (resultats de les mesures). Com que tan sols existeix una funció pròpia amb aquesta propietat concloem que el conjunt $(a, b, \dots l)$ defineix completament la funció d'ona del sistema. És a dir, defineix completament l'estat dinàmic del sistema.

Demostreu que, per a partícules sense espín, el moment lineal \hat{p} , per ell mateix, constitueix un conjunt complet d'observables que commuten. (Ajuda: Qualsevol magnitud física és funció de la coordenada i del moment, $A = A(p, x)$. Imposau $[\hat{A}, \hat{p}] = 0$ i demostreu que, en conseqüència, $A = A(p)$. És a dir, p determina A : en mesurar p tenim coneixement exacte del valor propi a de l'observable A . En altres paraules, mesurar p equival a mesurar A .)

11. La funció d'estat $\Psi(x, t)$ pot expandir-se en termes del conjunt complet de funcions $(u_n(x))$ pròpies de l'hamiltonià $\hat{\mathcal{H}}(p, x)$:

$$\Psi(x, t) = \sum_n c_n \phi_n(t) u_n(x)$$

on c_n són constants. Determineu la forma de les funcions $\phi_n(t)$ per substitució de $\Psi(x, t)$ en l'equació de Schrödinger. Quines condicions han de complir els coeficients c_n si volem que $\Psi(x, t)$ siga un estat estacionari?

12. Per a $t = 0$ la funció d'ona d'un sistema definit per $\hat{\mathcal{H}}(p, x)$ resulta ser:

$$\Psi(x, 0) = \sqrt{\frac{1}{5}}u_1(x) + \sqrt{\frac{1}{2}}u_2(x) + c_3u_3(x).$$

- (a) Determineu c_3 .
 - (b) Determineu $\Psi(x, t)$.
 - (c) Determineu el valor mitjà d'energia $\langle E \rangle$, per a $t = 0$ i $t = 1 \text{ sec}$.
Són idèntics els resultats? Per què?
13. Coneixem les sol·lucions de l'equació d'autovalors $\hat{\mathcal{H}}\phi = E\phi$. Què podem dir de les autofuncions i els autovalors d'un altre hamiltonià $\hat{\mathcal{H}}' = \hat{\mathcal{H}} + V_o$, on V_o és un valor constant?
14. Considereu el conjunt complet de funcions (x^n) definides a l'interval $(-1, 1)$. Els tres primers membres del conjunt són $1, x$ i x^2 . Construïu tres funcions ortonormals g_1, g_2 i g_3 . Comenceu amb $g_1 = 1/\sqrt{2}$ i deriveu les expressions per a g_2 i g_3 utilitzant el mètode d'ortogonalització successiva (Schmidt).

Bibliografia

- [1] Alonso, M. i Finn, E.J. *Física. Vol. 2: Campos y Ondas*: Wilmington, Delaware, EUA, Addison-Wesley iberoamericana, 1987.
- [2] Atkins P.W. *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford: Oxford University Press, 1983.
- [3] Crowell B. *Light and Matter, Vol. 6: The Modern Revolution in Physics*. Fullerton, California, www.lightandmatter.com, 2005.
- [4] Davydov A.S. *Quantum Mechanics*, Oxford: Pergamon Press, 1973.
- [5] Dirac P.A.M. *Principios de Mecánica Cuántica*. Barcelona: Ariel, 1967.
- [6] Heisenberg W. *Physics and Philosophy: The revolution in Modern Science*. New York: Haper and Row, 1962.
- [7] McWeene R. *Quantum Mechanics: Principles and Formalism*. Oxford: Pergamon Press, 1972.
- [8] Messiah A. *Mecánica Cuántica*. Madrid: Tecnos, 1973.
- [9] Planelles J. *Química Quàntica*. Col·lecció Material Docent, Castelló: Publicacions de la Universitat Jaume I, 1996.
- [10] Planelles J. *Teoria de Grups de Simetria*. Col·lecció Material Docent, Castelló: Publicacions de la Universitat Jaume I, 1996.
- [11] Wichmann E.H. *Física Cuántica. Berkeley physics course - 4*. Barcelona: Reverté, 1972.

Capítol 2

Models analíticament resolubles

In our quantum mechanics course we were thought that molecules consist of N electrons and M nuclei and that one has to solve a $(N + M)$ body Schrödinger equation to understand their structure. But one looks at the work of the practitioners in this area (\dots) one sees that the practice is different: low energy spectra and structure of molecules are analyzed in terms of rotators and oscillators and at a slightly higher energies in terms of Kepler systems ...

A. Bhom

L'equació de Schrödinger és el mitjà que disposem per a obtenir la funció d'ona de qualsevol sistema. Aquesta equació, però, pot resoldre's *de forma exacta* tan sols en comptades ocasions. Presentem en aquest capítol la resolució exacta de quatre exemples d'especial importància conceptual i pràctica:¹

- Partícula confinada en una caixa de potencial constant (moviment translacional).
- L'oscil·lador harmònic (moviment vibracional).

¹Hi ha una extensa col·lecció de problemes que admeten solució exacta resolta al llibre de Johnson i Pedersen [15]. Aquest és un llibre, la consulta del qual recomanem, que fa un recull molt extens de problemes que han aparegut en llibres de mecànica i química quàntica així com altres que han estat presentats com a articles en revistes de caire didàctic, fonamentalment *Am. J. Phys.* i també *J. Chem. Educat.*

- El rotor rígid (moviment rotacional; moment angular).
- Moviment d'una partícula en un camp central (àtom d'hidrogen).

2.1 L'equació diferencial d'autovalors de Schrödinger

La major part d'equacions diferencials de la mecànica quàntica que presenten solució analítica, en concret totes les que estudiarem en aquest text, són o poden transformar-se en un cas particular de:

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + f(x)\frac{d\Psi(x)}{dx} + g(x)\Psi(x) = 0, \quad (2.1)$$

equació diferencial de segon ordre que presenta dues solucions particulars $\{\psi_1(x), \psi_2(x)\}$ i una solució general $\Psi(x) = A_1\psi_1(x) + A_2\psi_2(x)$, on A_1, A_2 són constants indeterminades que quedaran fixades en imposar les condicions de contorn que ha de complir el problema estudiat. Els problemes que abordarem en aquest capítol tenen una solució immediata o poden transformar-se en l'equació diferencial de Kummer, les solucions particulars de la qual són sèries de potències (anomenades confluent hipergeomètriques o de Kummer). Per la forma de la solució, és fàcil imaginar que aquestes equacions van ser inicialment resoltes mitjançant el procediment de substitució de la funció de l'equació diferencial per una sèrie infinita amb coeficients indeterminats que es determinen en igualar a zero els factors que multipliquen cada potència de la sèrie. Posteriorment es va descobrir un mètode algebraic de resolució, anomenat mètode de la factorització o dels operadors de creació/aniquilació, que resulta més convenient per la seua senzillesa i generalitat. No entrarem en la descripció detallada dels procediments matemàtics de resolució d'equacions diferencials que, fins i tot, estan programats en paquets informàtics de càlcul simbòlic. Únicament farem alguna incursió pràctica en l'ús d'operadors de creació/aniquilació, per la gran implantació que aquests operadors tenen en Mecànica Quàntica superior.

Abans d'acabar aquesta secció exemplificarem la necessitat d'incorporar les condicions frontera en la determinació de la solució d'una equació diferencial. Imaginem una equació diferencial de segon ordre tan simple com ara

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = 1 \quad (2.2)$$

Per substitució directa, és immediat comprovar que qualsevol polinomi $\mathcal{P}(x) = x^2 + bx + c$, amb b, c coeficients indeterminats, en dóna compliment. Com tenim dues incògnites ens calen dues condicions per a determinar-les. Entre totes les solucions sols hi ha una que, per exemple, presenta en $x = 0$ la funció nul·la (primera condició) i la derivada nul·la (segon condició). En efecte,

$$\begin{aligned}\Psi(x = 0) = 0 &\rightarrow 0^2 + b0 + c = 0 \rightarrow c = 0 \\ \Psi'(x = 0) = 0 &\rightarrow 2 \cdot 0^2 + b = 0 \rightarrow b = 0\end{aligned}$$

De la mateixa manera que sols hi ha una solució que dóna compliment a $\Psi(x = -1) = -1$ i $\Psi(x = 1) = 3$. En efecte, les condicions:

$$\begin{aligned}(-1)^2 + b(-1) + c &= -1 \\ (1)^2 + b(1) + c &= 3\end{aligned}$$

determinen b i c ($b = 2, c = 0$).

Si l'equació diferencial és homogènia amb condicions frontera de funció nul·la en els extrems de l'interval d'integració o amb condicions de periodicitat, com és el cas de l'equació d'autovalors de Schrödinger, hi ha una indeterminació o incògnita addicional a determinar. En efecte, considerem l'equació diferencial homogènia de segon ordre,

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = \Psi(x), \quad (2.3)$$

i imaginem que hem determinat completament $\Psi(x)$. Si tornem sobre l'equació anterior i multipiquem els dos membres per una constant A , de seguida ens adonem que *també* $\Phi(x) = A\Psi(x)$ és solució.

En Mecànica Quàntica el quadrat del mòdul $|\Psi(x)|^2$ representa la densitat de probabilitat de presència en la posició x . De vegades convenim que la probabilitat total és la unitat, de vegades diem que aquesta és cent (si parlem en percentatges), o fins i tot podem convenir-ne un altre valor. Aquest fet és l'origen físic de la indeterminació addicional en l'equació d'autovalors de Schrödinger, que queda determinada només definir el valor de la probabilitat total,

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x)|^2 dx, \quad (2.4)$$

que nosaltres sempre igualarem a la unitat, ja que és el conveni normalment seguit en Mecànica Quàntica.

2.2 Partícula confinada en una caixa

Fins fa uns 25 anys, la ciència de materials bàsicament consistia a utilitzar els elements que la naturalesa ens proveeix (ferro, silici, etc.), i desenvolupar nous compostos mesclant aquests. Des d'aleshores, els científics han desenvolupat l'anomenada nanociència i nanotecnologia que consisteix a fabricar dispositius nous basats en estructures artificials, en lloc de fer ús d'elements naturals. Per construir aquestes noves estructures es dipositen àtoms capa a capa i després s'estructuren lateralment seguint arquitectures predissenyades. Aquestes tècniques permeten fabricar amb gran llibertat i imaginació sistemes amb propietats noves, diferents dels materials de què estan compostos. Quan els electrons en un material es troben restringits a moure's en una regió molt petita de l'espai es diu que estan confinats. I quan aquesta regió és tan petita com la longitud d'ona associada a l'electró (anomenada longitud de De Broglie), aleshores comença a observar-se el que s'anomena *comportament quàntic*. Gràcies als esmentats avanços tecnològics, és possible fabricar sistemes nanomètrics artificials on es poden observar clarament els efectes del confinament quàntic en dos, una i zero dimensions, 2D, 1D i 0D respectivament. Com a exemple en 2D podem mencionar els pous quàntics, en 1D els fils quàntics i en 0D els punts quàntics.

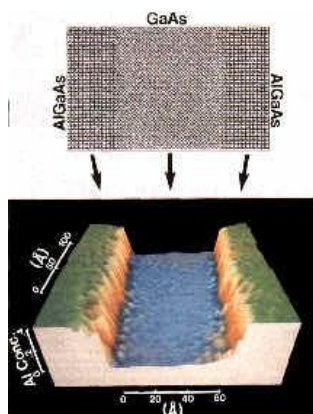


Figura 2.1: Pou quàntic d'arseniür de gal·li (GaAs) confinat per barreres d'arseniür de gal·li i alumini (AlGaAs). En la figura es mostra una imatge realitzada amb un microscopi de transmissió, on poden diferenciar-se els àtoms individuals en cada regió. La figura inferior mostra el potencial que confina el moviment dels electrons.

En un pou quàntic els electrons estan confinats només en una direcció (per exemple, en la direcció z), mentre que en les altres dues (x , y) es mouen lliurement. És com si obligàrem els electrons a moure's en el formatge d'un sàndvitx. Aleshores succeeix que els estats electrònics amb moviment perpen-

dicular al formatge són discrets però els estats on l'electró es mou de manera paral·lela són continus i presenten un comportament semiclàssic.

Un punt quàntic és una regió de l'espai de dimensions d'algunes desenes de nanòmetres ($1\text{ nm} = 10^{-9}\text{ m}$) que pot confinar electrons en les tres dimensions espacials (per això parlem d'estructura 0D). Usualment estan fabricats amb material semiconductor i poden contenir des de zero fins a centenars d'electrons. Aquests electrons es repel·leixen, obeeixen el principi d'exclusió de Pauli, costa energia introduir més electrons addicionals, etc. En altres paraules, els electrons en un punt quàntic s'organitzen de manera molt semblant a com ho fan en els àtoms i, per això, els punts quàntics s'anomenen de vegades *àtoms artificials*. A diferència dels àtoms naturals, els punts quàntics no tenen nucli i es poden connectar fàcilment a circuits per a estudiar les seues propietats o usar-los com a dispositius electrònics. Segons el disseny, es pot aconseguir que els electrons passen un a un a través d'aquests sistemes, per això també se'ls anomena *transistors d'un electró*. L'aplicació potencial de punts quàntics inclou la computació quàntica, l'emmagatzemament d'informació massiva per a computadores tradicionals, com a marcador en biologia, en teràpies del càncer, en òptica, optoelectrònica etc.



Figura 2.2: Punts quàntics creats per creixement vertical, on els electrons es mouen en dues direccions confinades. El confinament en la direcció vertical pot ser tan sever que l'energia requerida per activar moviment en aquesta direcció és superior a la requerida per escapar del punt quàntic.

El model més simple que permet modelar i entendre el comportament d'un electró confinat és el d'una partícula en una caixa de parets impenetrables. Si ens interessa modelar els estats discrets d'un pou quàntic usarem el model de caixa monodimensional, si volem descriure els estats electrònics de punts quàntics de creixement vertical utilitzarem la caixa 2D i per al cas del punt en forma globular la caixa 3D. Desenvoluparem el model de caixa 1D, que ja va ser abordat en exercicis del primer capítol, i el model 2D en geometria rectangular, amb la finalitat de mostrar la separació de moviments. El model



Figura 2.3: Punt quàntic esfèric d'or desenvolupat pel grup de Naomi Halas de la Universitat Rice en Houston per a teràpies del càncer. Les nanopartícules són introduïdes en les cèl·lules tumorals i, en ser il·luminades amb radiació, s'exciten i cremem el tumor per dins.

de caixa 3D es resol de manera semblant al 2D i es deixa com exercici al lector.

Considerem, doncs, el problema de la partícula en una caixa 1D. Es tracta d'una partícula simple de massa m confinada a dins d'una caixa de longitud L per mitjà d'un potencial infinit. Considerem que l'energia potencial dins la caixa és constant. Una translació de l'origen d'energies ens permet assumir, sense perdre generalitat, que el potencial interior és zero. Aquest potencial es mostra en la figura (2.4) adjunta.

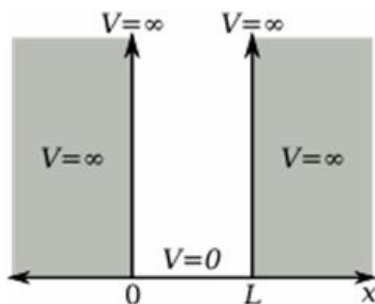


Figura 2.4: Potencial en el problema de la caixa 1D.

Des d'un punta de vista clàssic, l'energia dins la caixa és únicament cinètica,

$$H = \frac{p^2}{2m}. \quad (2.5)$$

Obtenim l'operador Hamiltonià mitjançant la substitució:

$$\hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dx} \quad (2.6)$$

que dóna lloc a la següent equació estacionària de Schrödinger,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} = E\Psi \quad (2.7)$$

És immediat trobar dues solucions particulars d'aquesta equació diferencial. Les funcions $\{\sin kx, \cos kx\}$ presenten segona derivada idèntica a la funció, excepte el signe. La solució general serà doncs,

$$\Psi(x) = A \sin kx + B \cos kx \quad (2.8)$$

Ara imposen les condicions frontera: el sistema no pot estar fora de la caixa. En particular no pot estar en la posició de les parets. Per tant, l'amplitud de la funció d'ona ha de ser zero en les posicions $x = 0$, $x = L$ en què trobem les parets. L'aplicació de la primera condició sobre la funció d'ona (2.8) dóna com a resultat que la constant indeterminada B és zero. L'aplicació de la segona condició frontera, $A \sin kL = 0$, ens deixa completament indeterminat el valor de A però ens quantifica el valor de k : $kL = n\pi$, on $n = 1, 2, 3, \dots$ és qualsevol nombre natural i l'anomenem número quàntic.² El valor A el determinem a partir de la condició de normalització:

$$\int_0^L |\Psi(x)|^2 dx = A^2 \int_0^L \sin^2 \frac{n\pi x}{L} dx = 1, \quad (2.9)$$

on la integral que apareix és immediata i dóna $L/2$, cosa que ens completa la determinació de les funcions d'ona. I per substitució de les funcions d'ona en l'equació diferencial obtenim les energies. Observem que tant energies com autofuncions estan etiquetades amb el nombre quàntic n :

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L}; \quad E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2 \quad (2.10)$$

En la figura 2.5 mostrem la part baixa de l'espectre d'energies i funcions i densitats de probabilitat corresponents a uns pocs estats de la part més estable l'espectre d'energia.

Alguns dels resultats cridaners obtinguts, que contrasten amb allò que hom pot esperar a partir de les prediccions de la mecànica clàssica, i que permeten entendre el comportament experimentals de pous, fils i punts quàntics, són els següents.

²Fixem-nos que cal rebutjar $n = 0$ perquè significa amplitud nul·la en tot l'espai, cosa que vol dir que no hi ha partícula. Tanmateix, els valors negatius són redundants perquè $\sin kx = \sin(-k)x$.

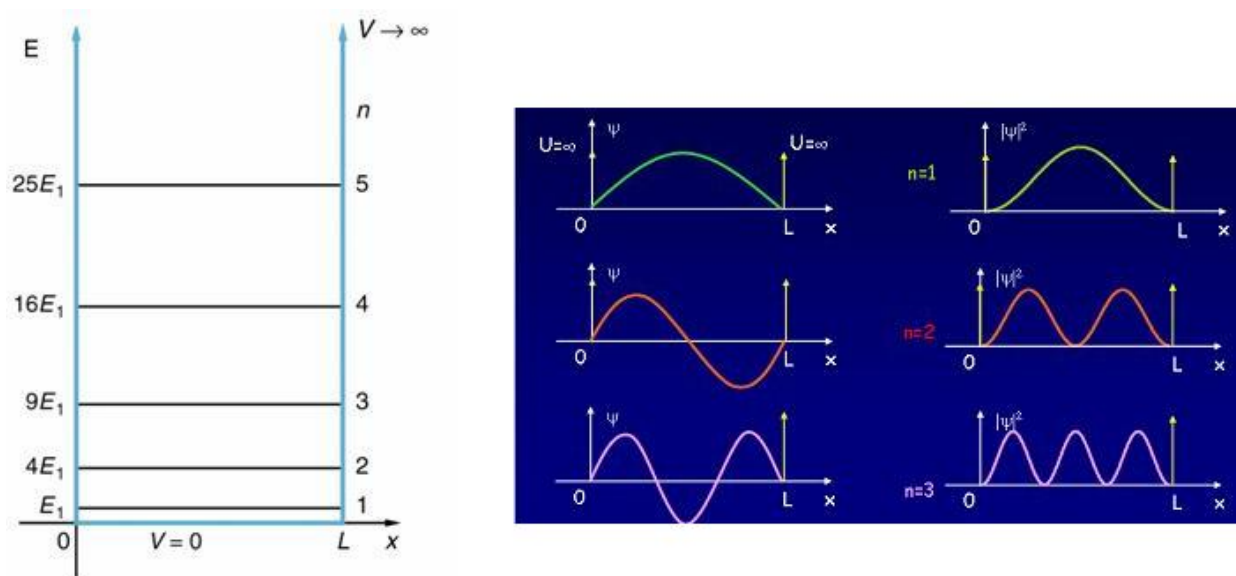


Figura 2.5: Problema de la caixa 1D: (esquerra) part baixa de l'espectre d'energies, (dreta) funcions i densitats de probabilitat corresponents als tres estats de l'espectre amb menor energia.

- Quantificació de l'energia: sols hi ha espectre *discret* de nivells d'energia i no un continu, com contempla la mecànica clàssica. La diferència entre nivells és inversament proporcional al quadrat de la longitud de la caixa, cosa que vol dir que en fer petit el sistema fem créixer la diferència entre nivells i, per tant, la freqüència del fotó que causa la transició entre ells. Aquest resultat va en la línia d'allò que s'observa en la figura 2.6: els nanocristalls de CdSe més grans presenten un color roig mentre que els més petits són blaus.
- Energia residual o de punt zero: El valor més petit d'energia assolible és major que zero. Aquest resultat, inexplicable clàssicament, és conseqüència directa del principi de Heisenberg. En efecte, si hi hagués un estat amb energia nul·la, el moment lineal seria també zero. Com que la partícula no pot escapar de la caixa, la imprecisió en la determinació de la posició seria menor que L , i, aleshores, es violaria el principi de Heisenberg.
- Nodes: En contrast amb la mecànica clàssica, que prediu que la probabilitat de trobar una bola que es mou estacionària rebotant contra les parets de la caixa amb energia constant (i, per tant, amb mòdul de velocitat també constant) és la mateixa en qualsevol lloc de la caixa, la probabilitat que prediu la mecànica quàntica no és uniforme. Així, prediu

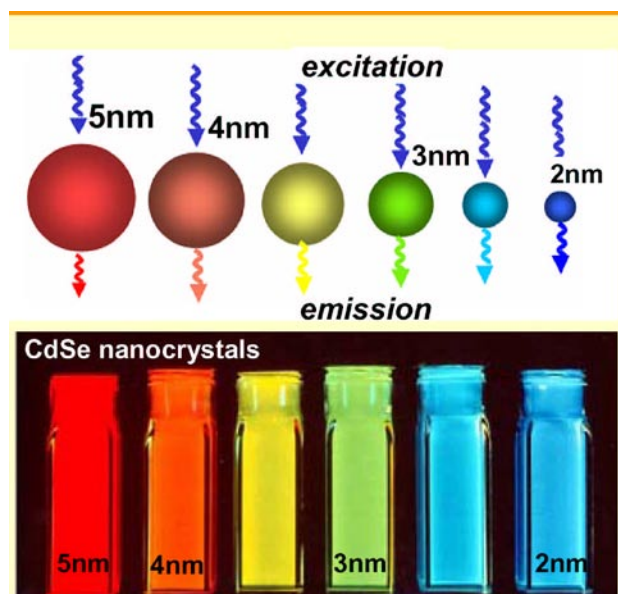


Figura 2.6: Punts quàntics de CdSe de diferents grandàries mostren un color diferent.

l'existència de nodes on aquesta probabilitat és zero i que la distribució de probabilitats canvia amb l'energia. La predicció que la mecànica quàntica fa de la distribució de probabilitats presenta un contrast molt dramàtic amb la predicció que fa la mecànica clàssica en el cas d'estats poc energètics, però recupera la uniformitat clàssica per a energies molt elevades (definides per nombres quàntics molt grans). Concretament, hi ha $n + 1$ node per a la funció $\Psi_n(x)$, si incloem els nodes en la posició de les parets. L'origen dels nodes és conseqüència del caràcter ondulatori de la matèria. En particular, deriva de la interferència de les dues ones viatgeres que se superposen per a formar una ona estacionària (vegeu la secció *Estats estacionaris* del capítol primer).

Estudiem ara el problema de la caixa 2D rectangular. Aquest problema és conceptualment idèntic al de la caixa 1D, però presenta algun detall addicional, com ara la separació de variables i l'aparició de degeneració (estats diferents amb la mateixa energia) que justifica que li prestem atenció. Considerem doncs el problema de la partícula en una caixa 2D. Com abans, hi ha una partícula simple de massa m confinada dins d'una caixa per un potencial exterior infinit. La forma de la caixa és un rectangle de dimensions a, b . L'energia potencial és zero en punts (x, y) amb $0 \leq x \leq a$; $0 \leq y \leq b$ i infinita en qualsevol altra posició. Com hem vist abans, des d'un punt de vista clàssic, l'energia dins de la caixa és únicament energia cinètica:

$$H = \frac{p^2}{2m} = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} \quad (2.11)$$

Per tant, l'equació estacionària de Schrödinger resulta:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} \right) = E\Psi. \quad (2.12)$$

Ens preguntem si l'equació (2.12) admet solucions particulars del tipus $X(x) \cdot Y(y)$. Aquest **no** és el cas en la majoria d'equacions diferencials amb derivades parcials. Demostrarem, però, que si aconseguim trobar solucions particulars per a (2.12) de la forma $X(x) \cdot Y(y)$, totes les solucions acceptables hauran de ser d'aquest tipus.³

Substituïm $\Psi = X(x) \cdot Y(y)$ en l'equació de Schrödinger:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(Y \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + X \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} \right) = EXY \quad (2.13)$$

Aleshores ens adonem que podem escriure derivades en lloc de derivades parcials, atès que la funció que es deriva cada vegada únicament depèn de la variable sobre la qual derivem. Si ara dividim (2.13) per XY obtenim:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} + \frac{1}{Y} \frac{d^2 Y}{dy^2} \right) = E \quad (2.14)$$

que podem reescriure com:

$$\frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2} - \frac{1}{Y} \frac{d^2 Y}{dy^2} \quad (2.15)$$

Observem que l'equació (2.15) presenta separació de variables. La part esquerra és únicament funció de la x , mentre que el membre dret ho és exclusivament de la y . Hi ha, doncs, una (aparent) paradoxa en aquesta equació: una funció de la x és igualada a una funció de la y , alhora que el conjunt de variables (x, y) són independents. Independència que significa que el comportament de x no està determinat pel de la y . La paradoxa es resol igualant l'equació (2.15) a una constant, la *constant de separació*. Diem:⁴

³En cas de degeneració, tot i no ser obligat, també poden triar-se solucions de variables separades.

⁴Cal dir que la tria efectuada de la *forma* de la constant de separació és una pura qüestió d'elegància en la presentació de resultats i que no suposa cap detriment de la generalitat del raonament.

$$\frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} = -\frac{2mE_x}{\hbar^2} \quad (2.16)$$

$$-\frac{2mE}{\hbar^2} - \frac{1}{Y} \frac{d^2 Y}{dy^2} = -\frac{2mE_x}{\hbar^2} \quad (2.17)$$

Podem ara separar la Y a partir de (2.17):

$$\frac{1}{Y} \frac{d^2 Y}{dy^2} = -\frac{2m(E - E_x)}{\hbar^2} = -\frac{2mE_y}{\hbar^2} \quad (2.18)$$

Tenim, doncs, dues equacions diferencials ordinàries (2.16), (2.18) que equivalen, conjuntament, a l'equació original en derivades parcials (2.13). Hem confirmat, per tant, que existeixen solucions particulars de variables separades per a l'equació (2.12). En el procés de separació hem introduït dos paràmetres indeterminats (constants de separació) que presenten una lligadura expressada per l'equació $E = E_x + E_y$. Podrem etiquetar les nostres solucions particulars d'acord amb l'elecció de les constants de separació:

$$\Psi_{xy}(x, y) = X_x(x) \cdot Y_y(y) \quad (2.19)$$

La solució general de l'equació (2.12), la qual no presenta separació de variables, és una combinació lineal d'aquestes solucions particulars,

$$\Psi = \sum_{x,y} a_{xy} \Psi_{xy}, \quad (2.20)$$

on els coeficients a_{xy} cal triar-los de manera que assegurin el compliment de les condicions de contorn.

Comprovem que (2.20) és solució de l'equació (2.12). Amb aquesta finalitat reescriuim prèviament (2.12) de la següent forma:

$$\left[\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) + \frac{2mE}{\hbar^2} \right] \Psi \equiv \hat{O} \Psi = 0 \quad (2.21)$$

i substituïm Ψ , equació (2.20), en (2.21):

$$\hat{O} \Psi = \sum_{x,y} a_{xy} \hat{O} \Psi_{xy} = \sum_{x,y} a_{xy} 0 = 0. \quad (2.22)$$

Procedim ara a imposar les condicions de contorn. Aquestes queden determinades per la condició de continuïtat de la funció d'ona que obliga a que aquesta siga zero en els extrems de la caixa, és a dir:

$$\Psi(0, y) = \Psi(x, 0) = \Psi(a, y) = \Psi(x, b) = 0 \quad (2.23)$$

Si, abans de fer la combinació lineal, impossem les condicions de contorn a les solucions particulars tenim:

$$\begin{aligned} X(0)Y(y) = X(x)Y(0) = X(a)Y(y) = X(x)Y(b) = 0 \\ \rightarrow X(0) = X(a) = 0; Y(0) = Y(b) = 0. \end{aligned} \quad (2.24)$$

Com que $X(x)$, $Y(y)$ són solució de les equacions (2.17) i (2.18), que són idèntiques a l'equació (2.7), les funcions i energies tindran la mateixa forma:

$$X_{n_x}(x) = \sin \frac{n_x \pi x}{a} \quad ; \quad E_{n_x} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} n_x^2 \quad (2.25)$$

$$Y_{n_y}(y) = \sin \frac{n_y \pi y}{b} \quad ; \quad E_{n_y} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mb^2} n_y^2 \quad (2.26)$$

Per inspecció comprovem que la combinació lineal,

$$\Psi(x, y) = \sum_{n_x, n_y} a_{n_x, n_y} \sin \frac{n_x \pi x}{a} \sin \frac{n_y \pi y}{b}, \quad (2.27)$$

que dóna compliment a l'equació original (2.12) d'autovalors és aquella en que tots els coeficients són zero excepte un,⁵ el valor del qual determinem per la condició de normalització. En resum, resulten les següents funcions d'ona i energies:

$$\Psi_{n_x, n_y}(x, y) = \frac{2}{\sqrt{ab}} \sin \frac{n_x \pi}{a} x \sin \frac{n_y \pi}{b} y \quad (2.28)$$

$$E_{n_x, n_y} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left[\left(\frac{n_x}{a} \right)^2 + \left(\frac{n_y}{b} \right)^2 \right] \quad (2.29)$$

En la figura 2.7 mostrem les densitats de probabilitat dels quatre estats de menor energia en el problema de la caixa bidimensional quadrada ($a = b$).

⁵Com mostrem en la següent subsecció, en alguns casos particulars en que a és un nombre enter de vegades b (o b un nombre de enter de vegades a) apareixen estats diferents amb la mateixa energia (degeneració). En aquests casos, tot i no ser obligat, també podem triar solucions de variables separades, és a dir, combinacions lineals amb tots els coeficients zero excepte un.

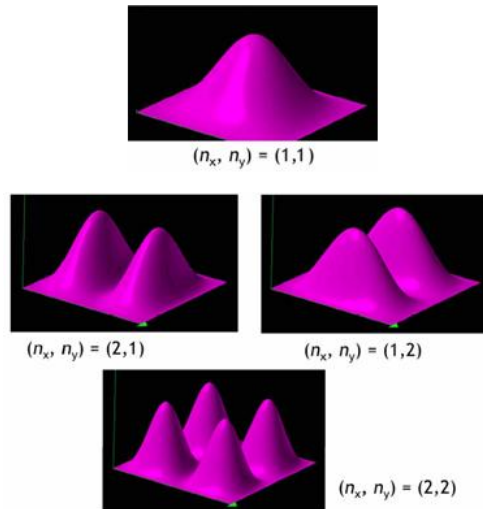


Figura 2.7: Densitat de probabilitat dels estats de menor energia en el problema de la caixa quadrada 2D.

Les funcions d'ona i energies estacionaries d'una partícula en una caixa 3D en forma de paral·lelepípede rectangular de dimensions a, b, c s'obtenen de manera semblant i deixem al lector la comprovació que aquestes són:

$$\Psi_{n_x, n_y, n_z}(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{V}} \sin \frac{n_x \pi}{a} x \sin \frac{n_y \pi}{b} y \sin \frac{n_z \pi}{c} z \quad (2.30)$$

on $V = abc$ és el volum de la caixa.

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left[\left(\frac{n_x}{a} \right)^2 + \left(\frac{n_y}{b} \right)^2 + \left(\frac{n_z}{c} \right)^2 \right] \quad (2.31)$$

Les equacions anteriors indiquen que la funció d'ona d'una partícula en una caixa tridimensional és funció de tres nombres quàntics: n_x, n_y, n_z . Aquests poden assumir valors enters i positius $1, 2, 3 \dots$ i poden canviar independentment els uns dels altres. L'estat de la partícula queda perfectament especificat amb els valors concrets de la terna esmentada. En particular a l'estat fonamental $n_x = n_y = n_z = 1$.

Degeneració

Imaginem ara que les arestes del paral·lelepípede rectangular tenen la mateixa llargària: $a = b = c$. Aleshores l'equació (2.31) es particularitza en:

$$E_{pqs} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} [(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)] \quad (2.32)$$

L'estat d'energia més baixa o fonamental és Ψ_{111} amb una energia $E_{111} = \frac{3\hbar^2\pi^2}{2ma^2}$. Els estats Ψ_{211} , Ψ_{121} i Ψ_{112} , que tenen la mateixa energia $\frac{6\hbar^2\pi^2}{2ma^2}$, van a continuació en l'escala d'energies. Cal dir que, tot i que tenen la mateixa energia, les funcions d'ona són completament distintes. Per exemple, mentre que Ψ_{211} presenta una probabilitat nul·la de trobar la partícula en $x = a/2$, l'estat Ψ_{121} presenta un màxim de probabilitat en aquest mateix punt.

Els termes *estat* i *nivell d'energia* tenen un significat diferent dins del llenguatge de la mecànica quàntica. Un estat estacionari queda especificat per la seua funció d'ona Ψ . Cada Ψ distinta és un estat diferent. Un nivell d'energia queda especificat pel valor de l'energia. Cada valor distint d'energia és un nivell diferent. Els tres estats Ψ_{211} , Ψ_{121} i Ψ_{112} són distintes, tot i que pertanyen a un mateix nivell d'energia. Un nivell d'energia que correspon a més d'un estat es diu que està *degenerat*. El nombre d'estats distintes que pertanyen a un mateix nivell s'anomena *grau de degeneració* del nivell d'energia. La degeneració deriva, en general, de l'existència de simetries en el sistema.

Operador suma d'operadors independents

La separació de variables de l'equació de valors propis de la partícula en una caixa tridimensional és un cas particular de la factorització de la funció pròpia d'un operador suma d'operadors independents.

Imaginem un operador \hat{h}_1 de les coordenades r_1 que presenta un conjunt complet de funcions pròpies $(\phi_i(r_1), i = 1, 2, 3 \dots)$ associat a un conjunt de valors propis $(\lambda_i, i = 1, 2, 3 \dots)$. Considerem un altre operador \hat{h}_2 de les coordenades r_2 que presenta un conjunt complet de funcions pròpies $(\phi_j(r_2), j = 1, 2, 3 \dots)$ associat a un conjunt de valors propis $(\mu_j, j = 1, 2, 3 \dots)$.

Definim l'operador $\hat{H} = \hat{h}_1 + \hat{h}_2$. Anomenem $(\Psi_k(r_1, r_2), k = 1, 2, 3 \dots)$ el conjunt complet de vectors propis de \hat{H} associat als valors propis $(E_k, k = 1, 2, 3 \dots)$.

Considerem la funció $\Theta_k(r_1, r_2) = \phi_i(r_1)\phi_j(r_2)$. Demostrarem tot seguit que és pròpia de l'operador \hat{H} i que el seu valor propi és, precisament, $E_k = \lambda_i + \mu_j$.

$$\begin{aligned}
 \hat{H}\Theta_k(r_1, r_2) &= (\hat{h}_1 + \hat{h}_2)\phi_i(r_1)\phi_j(r_2) \\
 &= \phi_j(r_2)\hat{h}_1\phi_i(r_1) + \phi_i(r_1)\hat{h}_2\phi_j(r_2) \\
 &= \phi_j(r_2)\lambda_i\phi_i(r_1) + \phi_i(r_1)\mu_j\phi_j(r_2) \\
 &= (\lambda_i + \mu_j)\phi_i(r_1)\phi_j(r_2)
 \end{aligned} \tag{2.33}$$

Així doncs, verifiquem que si un operador es pot expressar com a suma de dos operadors independents, presenta un conjunt complet de funcions pròpies factoritzades com a producte de funcions pròpies dels operadors individuals que conté. Associats amb aquestes funcions pròpies hi ha els valors propis. Aquests són expressables com una suma dels valors propis dels esmentats operadors individuals. La generalització al cas d'un operador \hat{H} descomponible com una suma de n operadors independents és òbvia.

Exercicis

1. Calculeu els valors mitjans $\langle \hat{p}_x \rangle$ i $\langle \hat{p}_x^2 \rangle$ per a qualsevol estat de la partícula en una caixa 1D. Observeu la relació de cada valor mitjà amb l'energia i comenteu-ne els resultats.
2. Calculeu la força que exerceix una partícula ubicada en una caixa unidimensional en xocar contra la paret. Comproveu que retrobeu l'equació clàssica de Newton $F = \frac{dp}{dt}$.
Ajuda: recordeu que $dE = Fdx$.
3. Considereu una partícula en una caixa cúbica. Trobeu la coneguda fórmula $PV = RT$ a partir de que $E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$.
Ajuda: Escriviu l'energia en funció del volum de la caixa i recordeu que la pressió P és igual, en un procés adiabàtic, a la derivada amb signe canviat de l'energia respecte del volum $P = -(\frac{\partial E}{\partial V})_Q$. Penseu que *escalfar* un sistema és sotmetre'l a l'acció de radiació, la qual provoca transicions i canvia la població dels diferents nivells d'energia (allò que hom sent a les mans en ficar-les davant l'estufa és l'acció de la radiació infraroja). Aleshores, si no introduïm calor, no alterem la població dels diferents nivells energètics.
4. Els anomenats diagrames de correlació són excepcionalment útils per a discutir propietats físiques de molècules. Obtenim un diagrama de correlació quan el potencial en el qual es mouen els electrons canvia de forma que el sistema passa de manera contínua d'una configuració a una altra. Estudieu la correlació entre estats i els seus encreuaments quan una caixa bidimensional quadrada de dimensions $2L \times 2L$ es deforma contínuament fins que forma una caixa rectangular de dimensions $4L \times L$ (noteu que la deformació no canvia la superfície de la caixa).

2.3 Moviment vibracional

Considerem una molècula diatòmica com ara el clorur d'hidrogen HCl. Els nuclis, carregats positivament, es repel·len a la vegada que són atrets pel núvol electrònic que els envolta. Aquest núvol electrònic actua a manera de molla que evita que els nuclis se separen indefinidament. L'estabilitat molecular és el resultat de l'equilibri entre la repulsió i l'atracció. Si, en un instant, els nuclis es mouen separant-se i es troben a una distància més gran que la distància internuclear d'equilibri, aleshores, els electrons exerceixen una força de restitució. Inicialment frenen i posteriorment fan canviar el sentit del moviment, accelerant un nucli contra l'altre. En el camí de tornada, els nuclis poden, fins i tot, aproximar-se més que la distància d'equilibri. Aleshores, la força repulsiva internuclear supera la força atractiva i emergeix una força neta en sentit contrari a l'aproximació nuclear. En altres paraules, l'equilibri molecular no és un equilibri estàtic. S'assembla molt i és usualment descrit mitjançant un model de boles unides per molles. La figura (2.8) presenta una imatge mecànica de la vibració d'una molècula diatòmica: dues boles unides per una molla que efectua un moviment harmònic simple definit per una força neta $F = -kx$, generada per un potencial $V = 1/2 kx^2$, que restitueix l'equilibri si el sistema se separa una quantitat x de la posició d'equilibri.

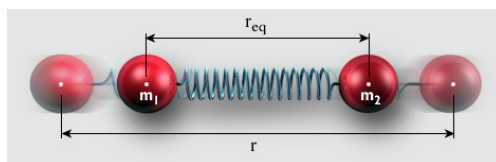


Figura 2.8: Model de vibració d'una molècula diatòmica heteronuclear.

L'interès de l'estudi de la vibració molecular, en relació amb l'espectroscòpia infraroja que provoca les transicions entre els estats vibracionals, és un dels motius que justifica l'estudi de l'oscil·lador harmònic unidimensional quàntic. Però no l'únic. De fet, l'oscil·lador harmònic simple és un dels models més importants de la mecànica quàntica perquè les rodalies del mínim de qualsevol potencial arbitrari, on està la posició d'equilibri del sistema, pot ser aproximat pel potencial harmònic $V = 1/2 kx^2$. En efecte, si expandim en sèrie de Taylor qualsevol potencial unidimensional al voltant d'un mínim que, sense detriment de generalitat, traslladem a l'origen $x = 0$ de coordenades, tenim que:

$$V(x) = V(0) + x \left(\frac{dV}{dx} \right)_0 + \frac{1}{2} x^2 \left(\frac{d^2V}{dx^2} \right)_0 + \dots \quad (2.34)$$

on $V(0)$ és una constant que defineix l'origen d'energies. Com l'elecció d'aquest origen és arbitrari sempre podem assumir $V(0) = 0$. El segon terme

inclou la primera derivada en la posició del mínim de potencial, que és zero. Si rebutgem els termes superiors de la sèrie i identifiquem la *constant de força* k amb la segona derivada del potencial en la posició d'equilibri, obtenim el potencial parabòlic de l'oscil·lador harmònic.

Però, a més a més, l'oscil·lador harmònic també proporciona la solució exacta del problema d'una partícula sotmesa a un camp magnètic uniforme, permetent interpretar d'una manera molt simple l'equidistància experimental trobada entre els nivells d'energia d'aquest sistema (anomenats nivell de Landau). També apareix en teoria quàntica de camps descrivint la radiació electromagnètica, i en molts altres problemes.

El model d'oscil·lador harmònic és similar al de la caixa 1D, en el sentit que la partícula resulta confinada en una regió de l'eix x . Ara bé, el potencial, en lloc de ser zero entre dos punts i fer-se infinit més enllà, únicament és zero en l'origen de coordenades i creix indefinidament, proporcional a x^2 . La partícula oscil·la al voltant de l'origen com si estigués unida a una molla imaginària. Abordem, per tant, l'estudi de l'oscil·lador harmònic unidimensional, una partícula de massa m que es mou en una dimensió mentre és atreta cap a l'origen de coordenades per una força proporcional i de signe contrari a la distància des de l'esmentat origen, $F = -kx$. Quan la massa passa per l'origen de coordenades la força que actua sobre ella és zero i, aleshores, la seua energia potencial és mínima.⁶ Nosaltres triem l'origen d'energies de manera que aquesta energia potencial mínima siga zero.

Abans d'abordar el tractament quàntic farem un breu recordatori de com es descriu aquest problema en mecànica newtoniana elemental: la integració de l'equació de la força $F = -kx$ ens proporciona l'expressió clàssica del potencial, $V = 1/2 kx^2$. L'equació del moviment la derivem de la segona llei de Newton: $F = ma$. Aquesta llei es particularitza al nostre cas en: $md^2x/dt^2 = -kx$. El resultat d'aquesta equació diferencial és: $x = A \sin [(k/m)^{1/2}t + b]$, on A i b són les constants d'integració. Com que la funció $\sin x$ està acotada superior i inferiorment, l'amplitud de la vibració tindrà també un valor màxim $x_M = A$ que anomenem *amplitud*.

Per una altra banda anomenem *període* τ d'oscil·lació al temps requerit perquè es realitzi una oscil·lació completa. Això requereix que l'argument de la funció *sinus* cresca 2π . Aleshores tenim que $(k/m)^{1/2}\tau = 2\pi$. Finalment anomenem

⁶Recordeu que $F = -dV/dx$

freqüència ν a la inversa del període i freqüència angular ω a la freqüència expressada en unitats de radians per unitat de temps: $\omega = 2\pi\nu$. Així doncs, la freqüència angular $\omega = (k/m)^{1/2}$.

L'energia total d'un oscil·lador harmònic és suma d'energia cinètica i potencial: $E = T + V = 1/2mv_x^2 + 1/2kx^2$. Si substituïm en aquesta equació x i v_x pels seus valors, $x = A \sin[\omega t + b]$ i $v_x = -A\omega \cos[\omega t + b]$, s'obté $E = 1/2kA^2$. Aquesta equació mostra que l'energia clàssica d'un oscil·lador harmònic pot assolir qualsevol valor no negatiu. Com que la partícula oscil·la, les seues energies cinètica i potencial canvien contínuament, però l'energia total roman constant. Clàssicament la partícula està limitada a ocupar la regió $-A \leq x \leq A$. Quan la partícula assoleix $x = \pm A$ inverteix el sentit del seu moviment. La velocitat, i, per tant, l'energia cinètica són nul·les en aquests punts i l'energia potencial és màxima i igual a $1/2 kA^2$. Si la partícula anara més enllà de l'interval limitat pels valors $x = \pm A$, l'energia potencial seria més gran que $1/2 kA^2$, la qual cosa suposaria que l'energia potencial fóra més gran que l'energia total, cosa únicament compatible amb una energia cinètica negativa, que és impossible (almenys des d'un punt de vista clàssic).

Escrivim l'energia clàssica total:

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}x^2 \quad (2.35)$$

Realitzem el pas a la mecànica quàntica substituint moment i coordenada pels seus respectius operadors:

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{m\omega^2}{2}x^2 \quad (2.36)$$

Resoldre el problema dels estats estacionaris de l'oscil·lador harmònic unidimensional es resumeix a obtenir la solució de l'equació de valors propis:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{m\omega^2}{2}x^2\right]\Psi = E\Psi \quad (2.37)$$

Amb la finalitat de simplificar aquesta equació eliminant les diverses constants que hi apareixen, fem el canvi $x = a\xi$. Aleshores, atès que $\frac{d}{dx} = \frac{d\xi}{dx} \frac{d}{d\xi} = \frac{1}{a} \frac{d}{d\xi}$, tenim que l'equació (2.36) queda reescrita de la següent manera,

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{a^2} \frac{d^2}{d\xi^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 a^2 \xi^2, \quad (2.38)$$

on triem el valor indeterminat a de manera que:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{a^2} = \frac{1}{2} m \omega^2 a^2 \quad \rightarrow \quad a^2 = \frac{\hbar}{m\omega}. \quad (2.39)$$

Aleshores, si substituïm aquest valor en l'equació (2.38) tenim que:

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{\hbar\omega}{2} \left[-\frac{d^2}{d\xi^2} + \xi^2 \right], \quad (2.40)$$

que no és més que l'Hamiltonià (2.36) on la distància s'escriu en unitats $a = (\hbar/m\omega)^{1/2}$. Si, a més a més, escrivim l'energia en unitats $\hbar\omega$, l'Hamiltonià assumeix la forma:

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{1}{2} \left[-\frac{d^2}{d\xi^2} + \xi^2 \right]. \quad (2.41)$$

Com es va indicar en la primera secció d'aquest capítol, l'equació de valors propis de l'Hamiltonià (2.40) pot ser resolta en sèrie de potències. Imposem les mateixes condicions frontera que en el cas de la caixa, i.e., la funció ha de ser nul·la on el potencial és infinit. En el cas de l'oscil·lador harmònic aquestes condicions es concreten dient que $\Psi(\infty) = \Psi(-\infty) = 0$. No entrarem en el detall de la substitució de la funció per una sèrie, imposició de condicions frontera i determinació dels coeficients.⁷ Simplement indicarem que les solucions que es troben per a les energies i funcions d'ona són:

$$E_v = (v + 1/2)\hbar\omega, \quad (2.42)$$

on v és el nombre quàntic ($v = 0, 1, 2, 3 \dots$) i

$$\Psi_v(\xi) = C_v H_v(\xi) e^{-\xi^2/2}, \quad (2.43)$$

on $C_v = (\pi^{1/2} 2^v v!)^{-1/2}$ és la constant de normalització i $H_v(\xi)$ són els anomenats polinomis de l'Hermite:

$$\begin{aligned} H_0(\xi) &= 1 & H_3(\xi) &= 8\xi^3 - 12\xi \\ H_1(\xi) &= 2\xi & H_4(\xi) &= 16\xi^4 - 48\xi^2 + 12 \\ H_2(\xi) &= 4\xi^2 - 2 & \dots & \end{aligned}$$

⁷Avui en dia amb l'adveniment de programes de càlcul simbòlic com ara MATHEMATICA, MAPLE etc., perd sentit ensinistrar els estudiants en la resolució *a mà* de les equacions diferencials que presenten solució analítica. Per aquest motiu, no farem cap esment als mètodes clàssics de desenvolupaments en sèries de potències. El lector interessat pot trobar fàcilment aquests detalls en la literatura.

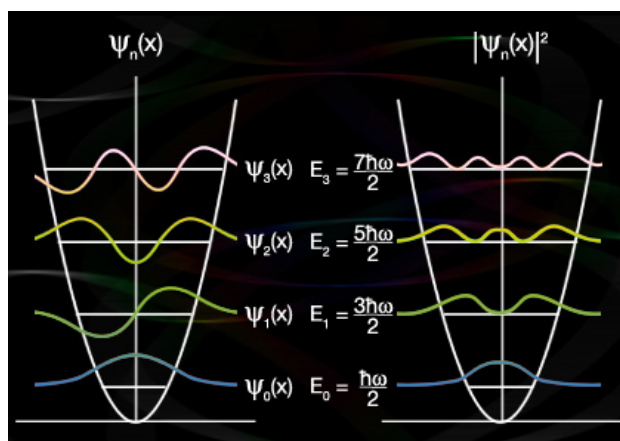


Figura 2.9: Funcions i densitats de probabilitat corresponents als estats de menor energia de l'oscil·lador harmònic.

En la figura 2.9 mostrem el potencial harmònic, els nivells d'energia permesos, les funcions i densitats de probabilitat corresponents a la part baixa de l'espectre d'energia de l'oscil·lador harmònic. Observem que, com en el cas de la caixa, el confinament origina un espectre d'energia completament discret (quantificació de l'energia). Tanmateix, la diferència energètica entre nivells és constant i no quadràtica com en el cas de la caixa. També observem que, com en la caixa, l'energia de l'estat fonamental és diferent de zero ($E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$), cosa que indica que l'oscil·lador no pot estar en repòs. Aquest resultat el tornem a explicar com una conseqüència del principi de Heisenberg: si l'energia E_0 fóra zero, serien zero tant l'energia cinètica com la potencial (perquè són magnituds positives). Que l'energia cinètica siga zero vol dir que el moment lineal està perfectament definit: és zero, per la qual cosa la seua imprecisió, Δp , també val zero. Que l'energia potencial val zero vol dir que l'oscil·lador està localitzat i fix a l'origen de coordenades (imprecisió $\Delta x = 0$). En conjunt, $\Delta p\Delta x = 0$, la qual cosa està en contradicció amb el principi de Heisenberg.

Una altra cosa interessant que trobem és la similitud que hi ha entre les funcions d'ona de l'oscil·lador harmònic i les de la partícula en una caixa monodimensional. En tots dos casos el nombre de nodes de l'estat fonamental és zero i creix d'unitat en unitat per als successius estats excitats. Açò no succeeix per casualitat. Tots els problemes unidimensionals confinats tenen idèntiques propietats. El motiu pel qual el nombre de nodes creix a mesura que augmentem l'energia dels estats considerats té a veure amb el fet que l'energia cinètica està relacionada amb la curvatura de la funció d'ona (d^2/dx^2). Un creixement de la curvatura comporta que la funció canvie de signe més vegades. En altres paraules, com que hi ha més energia cinètica per a valors elevats del

nombre quàntic, a mesura que creix aquest, la funció d'ona es fa més arrissada.

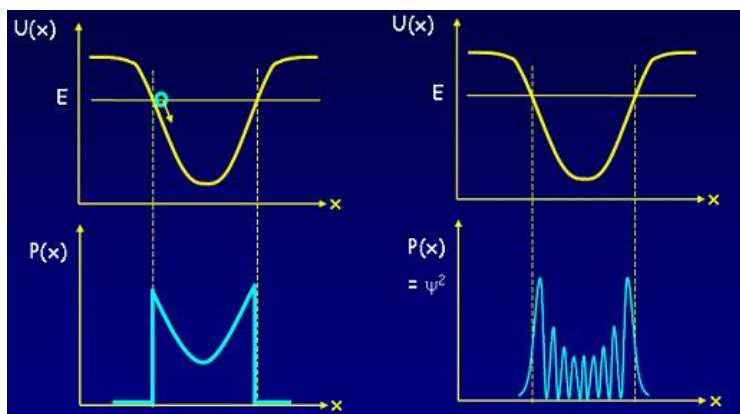


Figura 2.10: Densitats de probabilitat: (esquerra) densitat clàssica, (dreta) probabilitat quàntica d'estat altament excitat (dreta).

Com es mostra en la figura 2.10, en el límit clàssic de grans nombres quàntics, la probabilitat quàntica presenta una envolupant en forma de paràbola amb una probabilitat que és més gran sobre els extrems que a l'origen. Aquesta distribució és similar a la probabilitat clàssica de presència, la qual és inversament proporcional a la velocitat (que és màxima a l'origen i mínima als extrems de màxima amplitud).

Hi ha també un creixement de l'energia potencial a mesura que creix el nombre quàntic. El motiu és que a mesura que creix el nombre quàntic la funció d'ona s'estén sobre un interval major de desplaçaments (és a dir, creix l'amplitud d'oscil·lació). Aquest fet permet l'oscil·lador arribar a regions de major energia potencial.

Hi ha, finalment, una probabilitat finita de trobar l'oscil·lador en qualsevol lloc de l'eix (excepte als nodes). Clàssicament l'oscil·lador està confinat a la regió en la qual l'energia potencial no excedeix l'energia total. Aquesta probabilitat finita de trobar l'oscil·lador en una zona clàssicament prohibida podria semblar una paradoxa (un oscil·lador amb una energia potencial major que la seua energia total). No obstant això, la paradoxa és inexistent. La cosa que s'afirma és que, en mesurar la posició, hi haurà una probabilitat finita de trobar el sistema fora de la regió clàssica (després de feta la mesura). I és que, en fer la mesura, pertorbem el sistema de manera que li proporcionem l'energia que cal per a entrar en la regió clàssicament prohibida: una mesura de la posició introdueix una imprecisió en el moment lineal i, en conseqüència,

en l'energia cinètica. Aquest fenomen és conegut com *efecte túnel*. Fenòmens com la radioactivitat natural únicament són explicables amb el concurs d'aquest efecte quàntic.

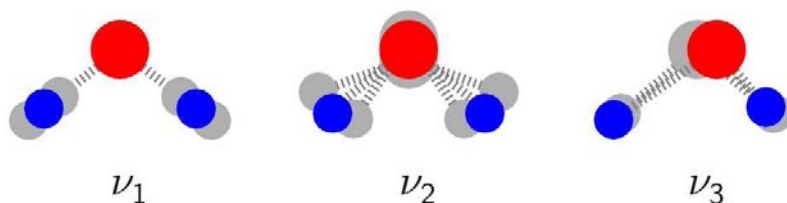


Figura 2.11: Modes normals de vibració de la molècula d'aigua.

Per a un sistema de més d'una partícula vibrant harmònicament sempre podem escriure un Hamiltonià con una suma d'Hamiltonians independents que descriuen l'oscil·lació dels diferents *modes normals*.⁸ Per a dos modes normals tenim:

$$E = T_1 + T_2 + V_1 + V_2 \rightarrow \hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_1 + \hat{\mathcal{H}}_2 \quad (2.44)$$

Si succeeix que $\hat{\mathcal{H}}_1\Phi_1 = E_1\Phi_1$ i que $\hat{\mathcal{H}}_2\Phi_2 = E_2\Phi_2$, aleshores:

$$(\hat{\mathcal{H}}_1 + \hat{\mathcal{H}}_2)\Phi_1\Phi_2 = (E_1 + E_2)\Phi_1\Phi_2 \quad (2.45)$$

En el cas de l'oscil·lador harmònic unidimensional no hi ha estats degenerats. Sí que podem trobar degeneració en el cas d'un sistema amb dos (o més) modes de vibració que presenten la mateixa constant de força. Si anomenem (v_1, v_2) els nombres quàntics, tenim que l'estat fonamental $(0, 0)$ serà no degenerat mentre que el primer nivell excitat d'energia estarà doblement degenerat: $(1, 0)$ i $(0, 1)$.

Operadors de creació/aniquilació

L'equació de valors propis de l'Hamiltonià (2.40) pot també ser resolta mitjançant un mètode algebraic, anomenat *mètode de la factorització*.⁹ Presentem

⁸Per a més detalls sobre modes normals cal acudir al curs d'espectroscòpia.

⁹Aquest mètode ha estat desenvolupat per Infeld i Hull [8]. Existeix una versió posterior de R. Das i A. B. Sannigrahi [3] que pot ser llegida més fàcilment pels estudiants. Un mètode equivalent, anomenat mètode dels operadors ascendents i descendents, *ladder operators*, fou introduït per Dirac [4] per a tractar el problema de l'oscil·lador i el rotor. També Schrödinger [17] utilitzà aquest procediment per a resoldre la part radial de l'àtom d'hidrogen. Encara

brument aquest mètode aplicat al cas de l'oscil·lador des d'un punt de vista intuïtiu, tot renunciant a presentar-lo en tota la seua generalitat.

La contemplació de l'equació (2.41) ens suggereix la idea d'escriure com *suma per diferència* la *diferència de quadrats* que allí veiem. Si treballàrem amb números, aquesta substitució seria automàtica. Tractem, però, amb operadors que són objectes que, *a priori*, no commuten. Caldrà comparar aquesta factorització amb la *diferència de quadrats* per tal de veure fins on podem arribar. Escrivim:

$$\begin{aligned}
 \left(-\frac{d}{d\xi} + \xi\right)\left(+\frac{d}{d\xi} + \xi\right)\Psi(\xi) &= \\
 &= \left(-\frac{d}{d\xi} + \xi\right)\left(+\frac{d\Psi}{d\xi} + \xi\Psi\right) \\
 &= \xi^2\Psi + \xi\frac{d\Psi}{d\xi} - \Psi - \xi\frac{d\Psi}{d\xi} - \frac{d^2\Psi}{d\xi^2} \\
 &= \left[\left(-\frac{d^2}{d\xi^2} + \xi^2\right) - 1\right]\Psi(\xi)
 \end{aligned} \tag{2.46}$$

Les equacions (2.39) i (2.46) ens suggereixen introduir els nous operadors originats per la factorització en la fórmula de l'Hamiltonià. A més a més, per tal d'eliminar el factor 1/2 de l'equació (2.39), farem que siga absorbit pels nous operadors. Així doncs, definim els operadors que anomenem de *creació* b^+ i *aniquilació* b amb la següent normalització:

$$b^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\xi - \frac{d}{d\xi}\right) ; \quad b = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\xi + \frac{d}{d\xi}\right) \tag{2.47}$$

Amb el concurs de (2.47), l'Hamiltonià pot expressar-se de la manera següent:¹⁰

$$\hat{\mathcal{H}} = \hbar\omega\left(b^+b + \frac{1}{2}\right) \tag{2.48}$$

De manera semblant podem comprovar també que:

$$\left(+\frac{d}{d\xi} + \xi\right)\left(-\frac{d}{d\xi} + \xi\right)\Psi(\xi) = \left[\left(-\frac{d^2}{d\xi^2} + \xi^2\right) + 1\right]\Psi(\xi) \tag{2.49}$$

Els operadors b^+ , b definits en les equacions (2.47), presenten la següent regla de commutació:

$$[b, b^+] = 1 \tag{2.50}$$

que la potència, la generalitat i el caràcter sistemàtic del mètode de la factorització no resulta evident en el tractament de Dirac, aquest és el tractament més senzill i és la versió que presentem ara mateix.

¹⁰Com que els operadors de creació/aniquilació són combinació lineal de moment i coordenada, i qualsevol magnitud física pot ser escrita en termes de moment i coordenada, no únicament l'Hamiltonià, sinó qualsevol magnitud física relacionada amb l'oscil·lador pot ser escrita en termes d'aquests operadors de creació/aniquilació. Aquest fet simplifica enormement el càlcul de les integrals, com es mostra en la secció d'exercicis.

La comprovació és immediata a partir de les equacions (2.46) i (2.49). De manera anàloga, des de les equacions (2.48) i (2.50) derivem les següents commutacions d'aquests operadors i l'operador Hamiltonià:

$$[\hat{\mathcal{H}}, b] = -\hbar\omega b; \quad [\hat{\mathcal{H}}, b^+] = \hbar\omega b^+ \quad (2.51)$$

Aleshores, sempre que $b\Psi_n$ no siga zero, com que $\hat{\mathcal{H}}\Psi_v = E_v\Psi_v$, comprovem que:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}(b\Psi_v) &= ([\hat{\mathcal{H}}, b] + b\hat{\mathcal{H}})\Psi_v \\ &= (-\hbar\omega b + bE_v)\Psi_v \\ &= (E_v - \hbar\omega)(b\Psi_v). \end{aligned} \quad (2.52)$$

Anàlogament,

$$\hat{\mathcal{H}}(b^+\Psi_v) = (E_v + \hbar\omega)(b^+\Psi_v). \quad (2.53)$$

Les equacions (2.52) i (2.53) mostren, respectivament, l'acció dels operadors de creació/aniquilació sobre les funcions pròpies de l'oscil·lador: el creador b^+ en actuar sobre Ψ_v genera, excepte pot ser un factor multiplicatiu constant, la funció Ψ_{v+1} amb un número quàntic una unitat major, mentre que l'operador d'aniquilació b genera, en actuar sobre Ψ_v , la funció amb un número quàntic una unitat menor Ψ_{v-1} , excepte un possible factor multiplicatiu. Si b actua sobre la funció de l'estat fonamental Ψ_0 , com no pot baixar-li el número quàntic, dóna zero. La comprovació és immediata si escrivim explícitament l'operador com indica l'equació (2.47) i el fem actuar sobre la funció $\Psi_0(\xi) = \pi^{-1/4}e^{-\xi^2/2}$.

Finalment, comprovem que aquests operadors són adjunts l'un de l'altre. En efecte,

$$\int \phi^* \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\xi + \frac{d}{d\xi} \right) \psi d\xi = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \int \phi^* \xi \psi d\xi + \int \phi^* d\psi \right\} \quad (2.54)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \int \phi^* \xi \psi d\xi + [\phi^* \psi]_{-\infty}^{\infty} - \int \psi d\phi^* \right\} \quad (2.55)$$

$$= \int \left[\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\xi - \frac{d}{d\xi} \right) \phi \right]^* \psi d\xi \quad (2.56)$$

i.e., $\int \phi^* b\psi = \int (b^+\phi)^*\psi$, que representem dient que b i b^+ són adjunts l'un de l'altre: $b^\dagger = b^+$ i $(b^+)^\dagger = b$.

Exercicis

1. Sabem que si b actua sobre la funció de l'estat fonamental Ψ_0 , com que no pot baixar-li el número quàntic, dóna zero. Trobeu la fórmula de Ψ_0 a partir de: $b\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\xi + \frac{d}{d\xi})\Psi_0 = 0$. Normalitzeu la funció obtinguda.
2. A partir del valor expectació $\langle v|b^+b|v\rangle$, on $|v\rangle$ representa la funció Ψ_v , tenint en compte que b^+ és l'adjunt de b , comproveu que $b|v\rangle = \sqrt{v}|v-1\rangle$. Anàlogament, a partir del valor expectació $\langle v|bb^+|v\rangle$, comproveu que $b^+|v\rangle = \sqrt{v+1}|v+1\rangle$.

Solució:

$$\begin{aligned}\langle v|b^+b|v\rangle &= \langle v|(\frac{\hat{\mathcal{H}}}{\hbar\omega} - \frac{1}{2})|v\rangle \\ &= \langle v|(\frac{(v+1/2)\hbar\omega}{\hbar\omega} - \frac{1}{2})|v\rangle \\ &= v\langle v|v\rangle \\ &= v\end{aligned}$$

Escrivim $b|v\rangle = k|v-1\rangle$, on k és la constant que cal determinar, i tenim en compte que b^+ és adjunt de b . Aleshores escrivim:

$$\begin{aligned}\langle v|b^+b|v\rangle &= [\langle v|b^+] [b|v\rangle] \\ &= k^2\langle v-1|v-1\rangle = k^2\end{aligned}$$

La comparació dels dos resultats ens fa concloure que $k^2 = v$ i, per tant, que $b|v\rangle = \sqrt{v}|v-1\rangle$. La segona part de l'exercici es resol de manera semblant.

3. A partir del resultat del problema anterior comproveu que $\Psi_v = \frac{1}{\sqrt{v!}}(b^+)^v\Psi_0$.
4. A partir de l'equació d'autovalors $\hat{\mathcal{H}}\Psi_0 = E_0\Psi_0$ i de l'equació (2.48) comproveu que $E_0 = 1/2 \hbar\omega$.

Solució:

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{H}}\Psi_0 &= \hbar\omega(b^*b + \frac{1}{2})\Psi_0 \\ &= \hbar\omega(b^*b\Psi_0 + \frac{\Psi_0}{2}) \\ &= \frac{1}{2}\hbar\omega\Psi_0\end{aligned}$$

5. A partir del resultat del problema anterior, $E_0 = 1/2 \hbar\omega$, i l'equació (2.53), comproveu que $E_v = (v+1/2) \hbar\omega$.

6. Comproveu que l'aplicació de l'equació $\Psi_v = (b^+)^v \Psi_0$ sobre la funció $\Psi_0 = C e^{-\xi^2/2}$ genera les funcions pròpies de l'oscil·lador:

$$\Psi_v(\xi) = C_v H_v(\xi) e^{-\xi^2/2}$$

on C_v és la constant de normalització i H_v el polinomi de l'Hermite:

$$\begin{aligned} H_0(\xi) &= 1 & H_3(\xi) &= 8\xi^3 - 12\xi \\ H_1(\xi) &= 2\xi & H_4(\xi) &= 16\xi^4 - 48\xi^2 + 12 \\ H_2(\xi) &= 4\xi^2 - 2 & \dots & \end{aligned}$$

7. Demostreu que no hi ha cap solució de l'oscil·lador harmònic que no siga alguna de les trobades a l'exercici anterior. Ajuda: imagineu que existeix una funció Ψ **no** expressable en la forma $(b^+)^k \Psi_0$, associada amb un valor propi E' , $E'_n > E' > E'_{n-1}$. Demostreu, en primer lloc, que $b^n \Psi = 0$. Demostreu, després, que si $b^n \Psi = 0$, aleshores $\Psi \propto \Psi_{n-1}$, amb la qual cosa queda completat l'exercici.

Solució: Farem la demostració per reducció a l'absurd. Imaginem l'existència d'una funció Ψ de manera que $\Psi \neq (b^+)^k \Psi_0$. Aquesta funció estarà associada amb un autovalor E' que haurà de ser necessàriament distint de qualsevol dels autovalors trobats a l'exercici anterior (per què?). Escrivim $E'_n > E' > E'_{n-1}$. Demostrarem en primer lloc que $b^n \Psi = 0$.

A partir de la desigualtat $E'_n > E' > E'_{n-1}$ inferim que $n\hbar\omega > E' > (n-1)\hbar\omega$. En particular, $E' - n\hbar\omega < 0$.

Si Ψ és una funció pròpia lligada a l'autovalor E' cal que $\hbar\omega b^+ b \Psi = E' \Psi$. Multipliquem tots dos membres de l'equació per b : $\hbar\omega b b^+ (b \Psi) = E' (b \Psi)$. Apliquem la regla de commutació, $[b, b^+] = 1$, amb la qual cosa $\hbar\omega b^+ b (b \Psi) = (E' - \hbar\omega)(b \Psi)$. Repetim n voltes aquesta operació fins a obtenir: $\hbar\omega b^+ b (b^n \Psi) = (E' - n\hbar\omega)(b^n \Psi)$. Aquesta darrera equació presenta la paradoxa d'haver trobat un valor propi més baix que E'_0 (que és el mínim valor possible). La contradicció s'evita si $b^n \Psi = 0$.

En segon lloc demostrarem, per inducció, que si $b^n \Psi = 0$, aleshores $\Psi \propto \Psi_{n-1}$:

- Suposem que $n = 1$. Açò equival a dir $b \Psi = 0$, cosa que significa, excepte potser un factor constant, que $\Psi = \Psi_0$.
- Suposem que $n = 2$. Açò equival a dir $b^2 \Psi = b(b \Psi) = 0$, cosa que significa que $b \Psi = \Psi_0$. Multipliquem aquesta expressió per b^+ . Tenim que $b^+ b \Psi = b^+ \Psi_0 \propto \Psi_1$. Si comparem aquesta equació amb la de valors propis de Ψ_1 concloem que $\Psi \propto \Psi_1 \propto b^+ \Psi_0$.

- Suposem que $n = 3$. Açò equival a dir $b^3\Psi = b(b^2\Psi) = 0$, cosa que significa que, excepte un possible factor de normalització $b^2\Psi = \Psi_0$. Multipliquem ara aquesta expressió per b^+ . Tenim que $b^+b(b\Psi) = b^+\Psi_0 \propto \Psi_1$. Si comparem aquesta equació amb la de valors propis de Ψ_1 concloem que $b\Psi \propto \Psi_1$. Multipliquem aquesta expressió per b^+ i obtenim que $b^+b\Psi \propto b^+\Psi_1 \propto \Psi_2$.
- En general, si $b^n\Psi = 0$, aleshores $\Psi \propto \Psi_{n-1}$. Amb açò queda demostrada la necessitat que qualsevol valor propi de l'oscil·lador siga de la forma $(b^+)^k\Psi_0$.

8. Determineu el valor mitjà del moment lineal de l'oscil·lador harmònic en un estat definit per Ψ_v , $\langle v|\hat{p}|v\rangle$. Determineu també el valor mitjà de la posició $\langle v|\xi|v\rangle$. Ajuda: calculeu aquestes integrals escrivint \hat{p} i ξ en termes d'operadors de creació / aniquilació.
9. Determineu el valor mitjà de l'energia cinètica de l'oscil·lador harmònic en un estat definit per Ψ_v . Determineu també el valor mitjà de l'energia potencial. Ajuda: feu ús dels operadors de creació/aniquilació.
10. Determineu la desviació quadràtica mitjana de la posició de l'oscil·lador harmònic en un estat definit per Ψ_v . Ajuda: feu ús dels operadors de creació / aniquilació.

2.4 Moviment rotacional: Moment Angular

Després d'estudiar estats estacionaris de translació i vibració, queda una darrera forma de moviment que estudiarem en la present secció: la rotació. En estats estacionaris, no hi ha forces *netes* actuant sobre el sistema. Per tant, són també nuls els moments d'aquestes forces, cosa que comporta la conservació del moment angular. El cas més conegut d'aquesta conservació el trobem en el moviment dels planetes. És important aclarir que no estudiem rotació i moment angular simplement per qüestió de completar les formes de moviment encetades en les seccions anteriors. El moment angular és clau per a entendre les propietats de molts sistemes físics. En mecànica clàssica, la mencionada conservació de moment angular permet entendre la forma de les òrbites dels planetes i satèl·lits, els comportaments dels giroscopis, la rotació de la trompa. En mecànica quàntica el seu paper és, sens dubte, més rellevant encara. Consideracions de moment angular ens permetran fer prediccions sobre el comportament dels àtoms en presència de camps magnètics. Els resultats dels experiments ens faran descobrir que els electrons (i altres partícules elementals), a banda de la massa i la càrrega, presenten una nova magnitud fonamental: el moment angular intrínsec de rotació o *espín*. Si fem història, la teoria del moment angular va entrar en mecànica quàntica a través d'un dels primers i

més importants articles¹¹ sobre l'aleshores *nova mecànica*. En aquest article, els autovalors del moment angular van ser trobats amb tècniques algebraiques d'operadors de creació/anihilació. Just l'any següent, Wolfgang Pauli va introduir el moment angular d'espín com una nova magnitud fonamental sense correspondència clàssica. La teoria del moment angular, juntament amb les seues connexions amb la teoria de grups, va permetre aleshores ficar ordre i entendre el desgavell d'observacions que hi havia en espectroscòpia. Avui en dia la teoria del moment angular és de gran importància; no importa el camp d'especialització, des de l'estat sòlid a la teoria nuclear, passant per estructura atòmica i molecular, etc.

2.4.1 Moviment rotacional en un anell

L'exemple més senzill de moviment rotacional és el d'una partícula de massa m a la qual s'ha donat un impuls inicial i es mou estacionària seguint una trajectòria circular constant de radi r . La partícula presenta tan sols energia cinètica. A l'hora de resoldre el problema del càlcul dels seus estats estacionaris assumim una orientació d'eixos tal que la rotació s'efectue sobre el plànol XY , és a dir, que el moment angular apunte en la direcció Z .

Aparentment, el moviment en un anell sembla un problema acadèmic que s'introdueix abans de la rotació en tres dimensions per presentar una matemàtica més simple. Com va ocórrer amb el problema de la partícula en una caixa 1D, no és així. La figura (2.12) mostra unes nanopartícules en forma d'anell poblades amb un únic electró. El model de partícula en un anell permet interpretar de la manera més simple possible el comportament d'aquests nanosistemes que han despertat un gran interès en els darrers anys, especialment per la seua peculiar resposta a camps magnètics aplicats.¹² Amb aquesta motivació abordem l'estudi de la partícula en un anell.

¹¹M. Born, W. Heisenberg, and P. Jordan, Zur Quantenmechanik II, Zeitschrift f. Physik. vol. 35, pp. 557-615 (1926)

¹²Si fabriquem un anell sobre una làmina superconductora, amb un forat coincident amb el forat de l'anell, i s'aplica un camp magnètic, aquest camp és apantallat de manera que únicament travessa el sistema pel forat interior, sense *tocar* l'electró que orbita dins l'anell. S'observa, no obstant això, que l'electró veu alterat el seu estat de moviment. Aquest efecte, anomenat efecte Aharonov-Bhom, no té explicació dins del marc de la mecànica clàssica, on s'afirma que si un camp no actua *sobre* un partícula, no pot alterar el seu estat de moviment. Una breu introducció didàctica a aquest efecte, en relació amb el moviment en un anell, el podeu trobar en J. Planelles et al., *Proceedings of the Prof. Brian G. Wybourne Commemorative Meeting*, Torun 2005, amb versió electrònica en arXiv:cond-mat/0506691.

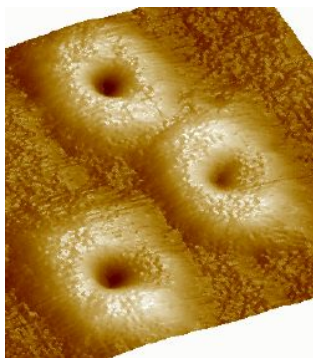


Figura 2.12: Anells quàntics de 25 nm de radi poblats amb un electró. Sintetitzats per A. Lorque et al. l'any 2000, *Phys. Rev. Lett.* 84:2223. Figura captada amb un microscopi de força atòmica.

L'energia clàssica de la partícula és $E = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2)$. La substitució de magnituds físiques per operadors mecanoquàntics condueix al següent Hamiltonià:

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \quad (2.57)$$

La simetria circular del problema ens suggereix la utilització de coordenades polars (r, θ) . Fixem-nos que cal imposar la restricció de radi r constant. Aquesta lligadura és fàcil d'implementar si treballem en coordenades polars. Les equacions del canvi de coordenades són les següents:¹³

$$r^2 = x^2 + y^2 \quad ; \quad \tan \theta = y/x \rightarrow \theta = \arctan(y/x) \quad (2.58)$$

i l'Hamiltonià en aquestes coordenades,¹⁴

¹³En relació amb l'escriptura de l'Hamiltonià en coordenades distintes de les cartesianes resulta interessant llegir l'article de H.G. Kjaergaard i O.S. Mortensen [10]. També és recomanable la lectura d'A. Messiah [14] p. 61-62 i 319 ss. Encara que l'Hamiltonià clàssic estiga escrit en coordenades canòniques conjugades poden aparèixer problemes en el trànsit a la mecànica quàntica. Evitarem alguns problemes si efectuem l'esmentat trànsit utilitzant coordenades cartesianes i després canviem a les coordenades més adients a la simetria del problema que s'estudia.

¹⁴Una guia senzilla per a fer el canvi de coordenades és tenir present que tant x com y varien en el moviment circular, aleshores, en coordenades cartesianes, cal considerar funcions $F(x, y)$. Tanmateix, la constància de r fa que aquesta mateixa funció $F(x, y)$ tinga, en coordenades polars, únicament una variable: $\Psi(\theta) \equiv F(x, y)$. Si volem derivar Ψ respecte de la variable x fixant alhora la variable y , cal fer el següent:

$$\left(\frac{\partial \Psi(\theta)}{\partial x} \right)_y = \left(\frac{\partial \Psi(\theta)}{\partial \theta} \right)_r \left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right)_y + \left(\frac{\partial \Psi(\theta)}{\partial r} \right)_\theta \left(\frac{\partial r}{\partial x} \right)_y = \left(\frac{d\Psi(\theta)}{d\theta} \right) \left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right)_y$$

La darrera igualtat deriva de la constància de r . Per a les derivades parcials tenim,

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{d^2}{d\theta^2} \quad (2.59)$$

Aquest mateix resultat (2.59) s'hauria pogut assolir de manera més directa si haguérem partit de l'energia clàssica en termes del moment angular:

$$E = \frac{L_z^2}{2I} \quad ; \quad I = mr^2 \quad (2.60)$$

on hem identificat L amb L_z , és a dir, hem assumit l'orientació d'eixos esmentada al principi de la secció. Ara podem escriure L_z en termes de moments i coordenades, $L_z = xp_y - yp_x$ i passar a mecànica quàntica:

$$\begin{aligned} \hat{L}_z &= \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \\ &= \frac{\hbar}{i} \left[x \left(\frac{\partial \theta}{\partial y} \right)_x - y \left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right)_y \right] \frac{d}{d\theta} \\ &= \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{x}{r^2} - y \frac{-y}{r^2} \right) \frac{d}{d\theta} \\ &\rightarrow \hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{d\theta} \end{aligned} \quad (2.61)$$

Aquesta equació, portada a (2.60), condueix directament a (2.59). A més a més, la comparació de (2.59) i (2.61) evidencia que $\hat{\mathcal{H}}$ i L_z commuten, la qual cosa significa que tenen un conjunt complet de funcions pròpies comunes. Podem resoldre l'equació de valors propis de L_z (que és més fàcil que resoldre la dels valors propis de $\hat{\mathcal{H}}$ per què L_z és un operador diferencial de primer ordre mentre que $\hat{\mathcal{H}}$ és de segon ordre) i imposar les condicions de contorn. Açò

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial x} \right)_y &= \left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right)_y \left(\frac{d}{d\theta} \right) \quad ; \quad \left(\frac{\partial}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial \theta}{\partial y} \right)_x \left(\frac{d}{d\theta} \right) \\ \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} \right)_y &= \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} \right)_y \frac{d}{d\theta} + \left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right)_y^2 \frac{d^2}{d\theta^2} \\ \left(\frac{\partial^2}{\partial y^2} \right)_x &= \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} \right)_x \frac{d}{d\theta} + \left(\frac{\partial \theta}{\partial y} \right)_x^2 \frac{d^2}{d\theta^2} \\ \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) &= \left[\left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} \right)_y + \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} \right)_x \right] \frac{d}{d\theta} + \left[\left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right)_y^2 + \left(\frac{\partial \theta}{\partial y} \right)_x^2 \right] \frac{d^2}{d\theta^2} \end{aligned}$$

Tenint en compte l'expressió de θ , equació (2.58),

$$\left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} \right)_y + \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} \right)_x = 0 \quad ; \quad \left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right)_y^2 + \left(\frac{\partial \theta}{\partial y} \right)_x^2 = \frac{1}{r^2}$$

A partir d'aquests resultats l'Hamiltonià es pot escriure finalment com indica l'equació (2.59).

equivale a resoldre l'equació de valors propis de $\hat{\mathcal{H}}$, però és tècnicament més senzill.

L'equació de valors propis de L_z és la següent:¹⁵

$$\frac{\hbar}{i} \frac{d\Psi}{d\theta} = m\hbar\Psi \quad \rightarrow \quad \Psi(\theta) = e^{im\theta}. \quad (2.62)$$

La imposició de les condicions frontera, $\Psi(\theta) = \Psi(\theta + 2\pi)$, obliga que m sols pugui assumir els valors $m = 0 \pm 1 \pm 2 \dots$. Els valors per a l'energia els podem obtenir directament per substitució de (2.62) en (2.59):

$$E(m) = \frac{\hbar^2}{2I} m^2 \quad (2.63)$$

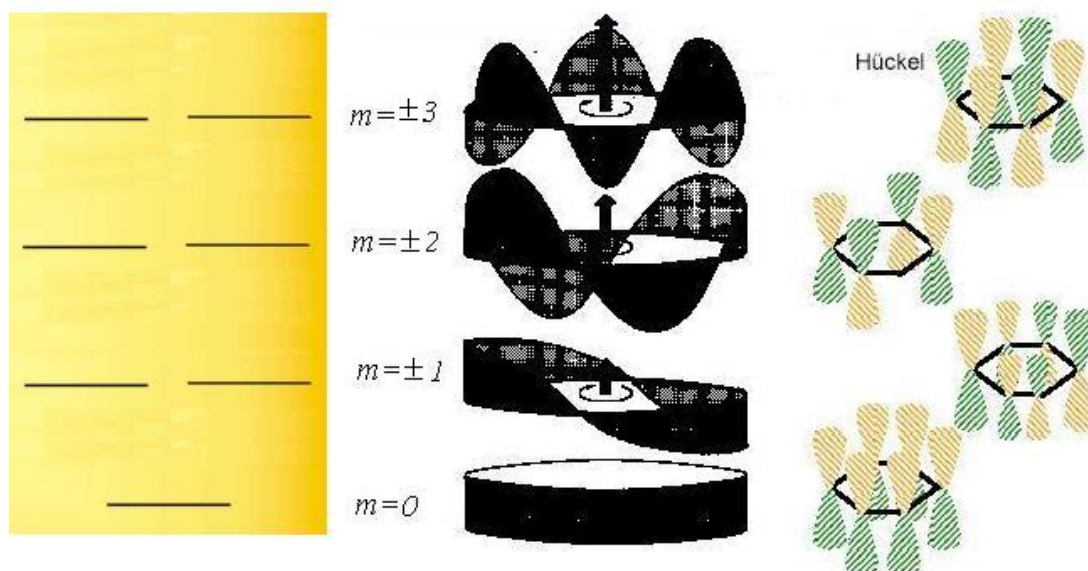


Figura 2.13: Nivells d'energia i part real dels estats estacionaris menys energètics de la partícula en un anell. A la dreta s'inclouen els orbitals moleculars π de la molècula de benzé a efectes de comparació (vegeu l'apartat d'exercicis de la present secció).

La figura 2.13 mostra els nivells d'energia i la part real dels estats estacionaris menys energètics de la partícula en un anell. Veiem que excepte l'estat fonamental, $m = 0$, tots els altres estats són doblement degenerats, cosa que pot traduir-se dient que, d'acord amb la intuïció física, l'energia és independent del sentit de rotació. En el cas de l'estat fonamental, $m = 0$, com que l'energia val zero, no podem trobar dos moviments distints d'igual freqüència un cap a

¹⁵Escrivim el valor propi en la forma $(m\hbar)$ per una pura qüestió de presentació de resultats. Cal fer notar que m està absolutament indeterminat.

l'esquerra i l'altre cap a la dreta, i no hi ha, aleshores, degeneració.

Un altre detall que cal ressaltar és que el valor $m = 0$ és acceptable perquè no condueix a una funció nul·la en tots els punts. Condueix a la funció constant $\Psi = (2\pi)^{-1/2}$. La interpretació en termes de probabilitat d'aquesta funció és la següent: en mesurar la posició del rotor trobarem que tots els punts de la circumferència de radi r presenten igual probabilitat de presència. Podríem objectar que la funció contradiu el principi de Heisenberg¹⁶ atès que des de la regla de commutació $[\theta, \hat{L}_z] = [\theta, -i\hbar \frac{\partial}{\partial \theta}] = i\hbar$ s'infereix la següent relació d'incertesa: $\Delta\theta\Delta\hat{L}_z \geq \hbar/2$. No obstant això, quan el sistema està a l'estat fonamental, tenim que $\hat{L}_z = \Delta\hat{L}_z = 0$, mentre que el $\theta \in [0, 2\pi]$. Vol dir que $\Delta\theta\Delta\hat{L}_z = 0$? La resposta a l'aparent paradoxa és que quan el rotor gira, realitza més d'una volta, és a dir, el valor de θ s'estén des de 0 fins a $2n\pi$ amb $n = 1, 2, 3, \dots$. Ens trobem enfront d'un producte indeterminat ($0 \cdot \infty$), la determinació del qual està d'acord amb el principi de Heisenberg.

La condició de contorn $\Psi(\theta) = \Psi(\theta + 2\pi)$ pot ser contemplada com una restricció sobre els valors de la longitud d'ona que evita que es produïsquen interferències destructives en l'ona associada amb el rotor. En efecte, imaginem que la longitud d'ona té un valor arbitrari. La funció d'ona varia al voltant de l'anell a mesura que l'angle canvia des de 0 fins a 2π . Finalitzada la primera volta la variable θ assumeix valors majors que 2π , encara que el rotor torne a córrer el mateix camí. Si la longitud d'ona és arbitrària, la fase de l'ona en el segon circuit no coincidirà amb la del primer circuit. Al cap de moltes voltes, l'amplitud total serà zero per a qualsevol angle θ a causa de la superposició dels valors positius i negatius de les amplituds dels successius circuits. Aleshores, la probabilitat total de trobar la partícula dins l'anell és zero. Es recupera una situació físicament satisfactòria en obligar la longitud de la circumferència a ser un múltiple sencer de la longitud d'ona. En aquest cas, els nodes o punts d'amplitud zero i antinodes, o punts d'amplitud màxima, coincideixen en els successius circuits i l'ona no s'autoaniquila.¹⁷

Quan representem les funcions d'ona normalitzades $\Psi_m(\theta) = (1/2\pi)^{1/2} e^{im\theta}$, podem observar una connexió entre el nombre de nodes i el valor del moment angular: a mesura que el nombre de punts nodals augmenta, també ho fa

¹⁶És interessant que llegiu respecte d'aquestes qüestions R.A. Harris i H.L. Strauss [7] i la secció 4 de P. Carruthers i M. Martin-Nieto [13].

¹⁷Aquest és el tipus de raonament amb el qual De Broglie justificà el postulat de Bohr de quantificació del moment angular.

el moment angular perquè la funció es fa més arribada. Aquest fenomen ja fou comentat en l'exemple de la caixa i l'oscil·lador, per aquest motiu no hi abundarem més.

Exercicis

1. La substitució electrofílica dels composts π -electrònics pot ser discutida en termes de pèrdua d'energia d'activació en la formació dels anomenats intermedis de Weeland. Aquesta inestabilització energètica deriva de la localització d'un parell d'electrons π en el nou enllaç σ format. Discutiu la distinta reactivitat del benzè i hexatriè sobre la base d'un model d'anell (vegeu figura 2.13) i un model de caixa monodimensional, de la mateixa longitud i que conté 6 electrons independents. Els esmentats electrons ocupen doblement els tres estats més baixos tant de la caixa (hexatriè) com de l'anell (benzè). En formar-se l'intermedi, l'anell es trenca per a formar dues caixes de longituds $L/6$ i $5L/6$ amb 4 i 2 electrons respectivament (L és la longitud de l'anell). De la mateixa manera, la caixa també es trenca per a donar lloc a dues caixes de longitud $L/6$ i $5L/6$ amb 4 i 2 electrons respectivament (substitució sobre un extrem). Alternativament, la caixa es pot trencar per a donar lloc a tres caixes de longitud $2.5L/6$, $2.5L/6$ i $L/6$ amb 2, 2 i 2 electrons respectivament (substitució sobre els carbonis centrals de l'hexatriè).
2. Estudieu el moviment d'una partícula restringida a moure's dins d'un disc de radi r . Feu ús de coordenades polars. Separeu variables. Comproveu que aquella part de la funció d'ona que depèn de l'angle coincideix amb la funció d'ona de la partícula en un anell estudiada en aquesta secció. La part radial dóna lloc a una equació diferencial de Bessel, la solució de la qual la podeu trobar en llibres de matemàtiques. També la podeu obtenir amb un programa de càlcul simbòlic (e.g. MATHEMATICA).
3. Estudieu el moviment d'una partícula restringida a moure's dins d'una esfera de radi r . Feu ús de coordenades esfèriques. Separeu variables. La part radial torna a ser una equació diferencial de Bessel. Comproveu que la part angular és igual a la funció de les rotacions en tres dimensions que estudiarem en la següent secció.

2.5 Rotacions en tres dimensions. Moment angular

L'energia clàssica de rotació és $L^2/2I$, amb la qual cosa l'operador Hamiltonià serà:¹⁸

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{\widehat{L}^2}{2I} \quad (2.64)$$

Les funcions pròpies de $\hat{\mathcal{H}}$ i \widehat{L}^2 són idèntiques i els valors propis difereixen amb un valor constant ($2I$). Trobar els estats estacionaris del rotor rígid tridimensional equival a trobar les solucions de l'equació de valors propis de \widehat{L}^2 .

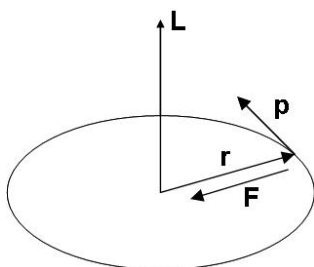


Figura 2.14: Definició clàssica de moment angular.

L'expressió clàssica del moment angular, vegeu figura 2.14, és la següent:

$$\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p} = \begin{vmatrix} i & j & k \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix} \quad (2.65)$$

L'expressió quàntica és, doncs:

$$\hat{L} = \hat{r} \wedge \hat{p} = -i\hbar \begin{vmatrix} i & j & k \\ x & y & z \\ \partial/\partial x & \partial/\partial y & \partial/\partial z \end{vmatrix} \quad (2.66)$$

En termes de components tenim que $\widehat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$ amb:

$$\begin{aligned} \hat{L}_x &= y \hat{p}_z - z \hat{p}_y &= -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ \hat{L}_y &= -(x \hat{p}_z - z \hat{p}_x) &= -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ \hat{L}_z &= x \hat{p}_y - y \hat{p}_x &= -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \end{aligned} \quad (2.67)$$

¹⁸A diferència del que passava amb les rotacions sobre un anell, ara hi ha llibertat de rotació sobre qualsevol eix i no és lícita la identificació de L i L_z .

Demostrem que els components individuals del moment angular commuten amb el quadrat del mòdul, però no commuten entre si. Per a fer aquesta demostració cal tenir en compte la coneguda regla de commutació moment-coordenada $[x, \hat{p}_x] = i\hbar$. Calculem $[\hat{L}_x, \hat{L}_y]$:

$$\begin{aligned}
 [\hat{L}_x, \hat{L}_y] &= \hat{L}_x \hat{L}_y - \hat{L}_y \hat{L}_x \\
 &= (y \hat{p}_z - z \hat{p}_y)(z \hat{p}_x - x \hat{p}_z) - (z \hat{p}_x - x \hat{p}_z)(y \hat{p}_z - z \hat{p}_y) \\
 &= y \hat{p}_x \hat{p}_z z + x \hat{p}_y z \hat{p}_z - y \hat{p}_x z \hat{p}_z - x \hat{p}_y \hat{p}_z z \\
 &= (x \hat{p}_y - y \hat{p}_x)(z \hat{p}_z - \hat{p}_z z) \\
 &= i\hbar(x \hat{p}_y - y \hat{p}_x) \\
 &= i\hbar \hat{L}_z
 \end{aligned}$$

De manera semblant calculem la resta de commutacions. En resum, tenim que:

$$\begin{cases}
 [\hat{L}_x, \hat{L}_y] &= i\hbar \hat{L}_z \\
 [\hat{L}_y, \hat{L}_z] &= i\hbar \hat{L}_x \\
 [\hat{L}_z, \hat{L}_x] &= i\hbar \hat{L}_y
 \end{cases} \quad (2.68)$$

Estudiem ara les commutacions de $\widehat{L^2}$ amb les seues components. Considerem la commutació amb la seua component L_z :

$$[\widehat{L^2}, \hat{L}_z] = [\hat{L}_x^2, \hat{L}_z] + [\hat{L}_y^2, \hat{L}_z] + [\hat{L}_z^2, \hat{L}_z]$$

Considerem el primer sumand:

$$\begin{aligned}
 [\hat{L}_x^2, \hat{L}_z] &= \hat{L}_x \hat{L}_x \hat{L}_z - \hat{L}_z \hat{L}_x \hat{L}_x \\
 &= \hat{L}_x (-i\hbar \hat{L}_y + \hat{L}_z \hat{L}_x) - (i\hbar \hat{L}_y + \hat{L}_x \hat{L}_z) \hat{L}_x \\
 &= -i\hbar (\hat{L}_x \hat{L}_y + \hat{L}_y \hat{L}_x)
 \end{aligned}$$

Anàlogament $[\hat{L}_y^2, \hat{L}_z] = +i\hbar (\hat{L}_x \hat{L}_y + \hat{L}_y \hat{L}_x)$.

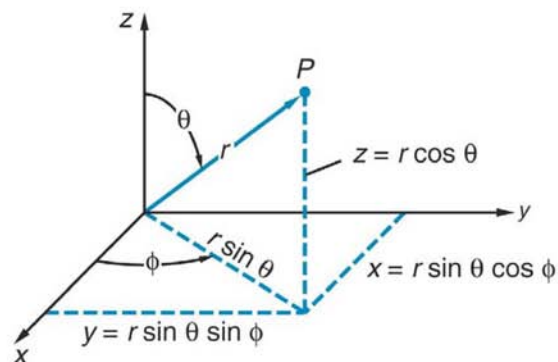
Com que, òbviamment, $[\hat{L}_z^2, \hat{L}_z] = 0$, tenim que $[\widehat{L^2}, \hat{L}_z] = 0$. Anàlogament, obtenim la commutació amb les altres components. En conjunt,

$$[\widehat{L^2}, \hat{L}_x] = [\widehat{L^2}, \hat{L}_y] = [\widehat{L^2}, \hat{L}_z] = 0 \quad (2.69)$$

Conseqüència de (2.68) i (2.69) és que podem conèixer, simultàniament, tan sols el mòdul del moment angular i una (qualsevol) de les seues components. És tradició anomenar z a la component que és coneguda simultàniament amb

el mòdul del moment angular.¹⁹

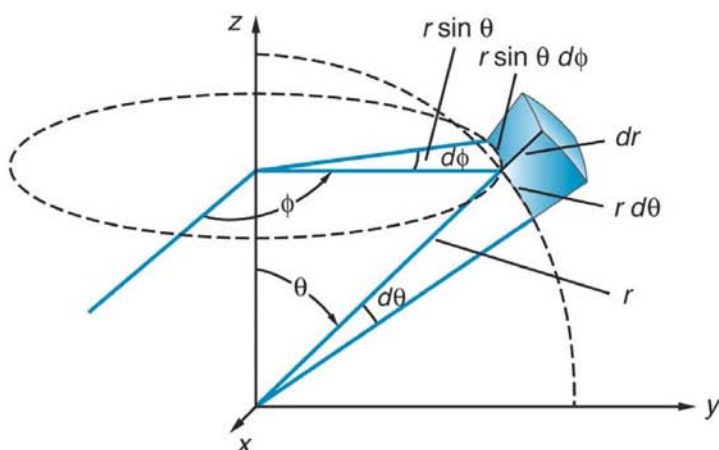
De les regles de commutació (2.68) i (2.69) es dedueix que hi haurà almenys un conjunt complet de funcions pròpies simultànies de \widehat{L}^2 i cadascun dels seus components. Però, simultani de \widehat{L}^2 i més d'un component, no hi haurà cap conjunt complet.²⁰



$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

$$\theta = \cos^{-1} \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$$

$$\phi = \tan^{-1} \frac{y}{x}$$



$$d\tau = (r \sin \theta d\phi)(r d\theta) dr = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$$

Figura 2.15: Coordenades esfèriques.

Resoldrem ara el problema de valors propis del quadrat del moment angular. La simetria del problema suggereix treballar en coordenades esfèriques (vegeu

¹⁹Cal adonar-se'n que anomenar z el component conegut del moment angular és una pura convenció. L'etiqueta z **no** té res d'especial.

²⁰Açò no significa que no hi pot haver *alguna* funció pròpia comuna. El que no hi haurà és un conjunt complet. Ve al cap del lector alguna funció pròpia simultània dels quatre operadors? Si el mòdul del moment angular és zero, cal que siguin zero tots i cada un dels seus components. En aquest cas hi ha un coneixement exacte i simultani de tots els components del moment angular.

figura 2.15):

$$\begin{aligned}z &= r \cos \theta \\y &= r \sin \theta \sin \phi \\x &= r \sin \theta \cos \phi\end{aligned}$$

A partir dels operadors en coordenades cartesianes, després d'un treball prou laboriós, s'arriba a:

$$\hat{L}_x = -i\hbar \left(-\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \quad (2.70)$$

$$\hat{L}_y = -i\hbar \left(\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \quad (2.71)$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (2.72)$$

$$\widehat{L}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \quad (2.73)$$

Per a trobar els autovalors i les autofuncions de \widehat{L}^2 explorem en primer lloc la separació de variables. És a dir, estudiem la possibilitat que una funció $\Psi(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$ pugui ser una solució particular de l'equació de valors propis següent:

$$\widehat{L}^2 \Psi(\theta, \phi) = \lambda \Psi(\theta, \phi) \quad (2.74)$$

Substituïm \widehat{L}^2 , equació (2.73), i $\Psi(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$ en (2.74). Després d'algunes manipulacions algebraïques s'arriba a:

$$\frac{\sin^2 \theta}{\Theta} \left[\left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + \frac{\lambda}{\hbar^2} \Theta \right] = -\frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \phi^2} = \beta \quad (2.75)$$

Aquesta equació confirma la separació de variables. Cal adonar-se'n que la part de l'equació corresponent a Φ presenta una solució immediata. Si anomenem $m = \beta^{1/2}$, tenim que $\Phi_m = e^{im\phi}$. Els valors de m ($m = 0 \pm 1 \pm 2 \dots$) són determinats a partir de la condició de contorn $\Phi_m(\phi) = \Phi_m(\phi + 2\pi)$. Més difícil resulta trobar la solució per a Θ fent ús de mètodes estàndard de desenvolupaments en sèries de potències. El mètode de la factorització, i.e. l'ús d'operadors ascendents/descendents, proporciona una alternativa més senzilla de trobar la solució. Per aquest motiu farem ús d'aquesta segona via.

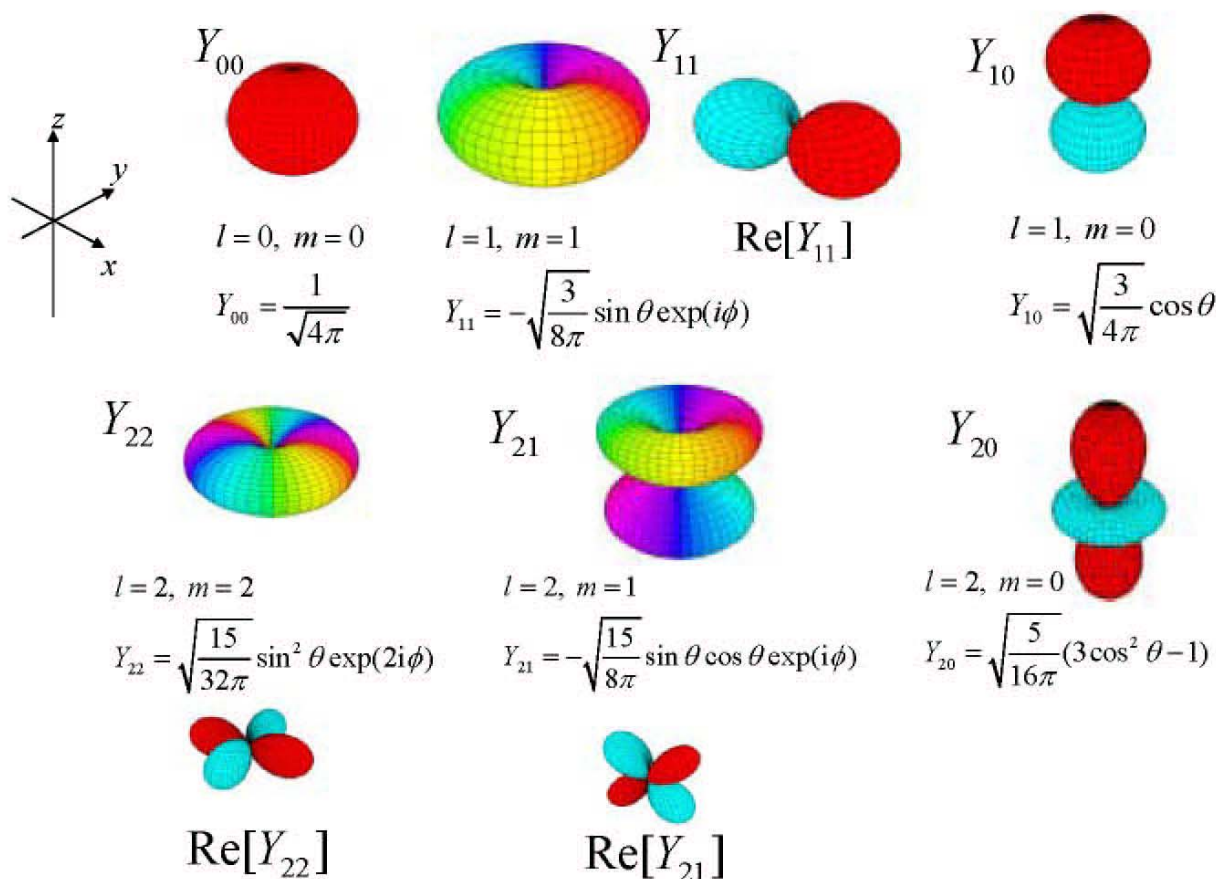


Figura 2.16: Representació del mòdul dels harmònics esfèrics amb $\ell = 0, 1, 2$. En el cas de funcions complexes també s'inclou la representació de la corresponent part real.

Avancem-ne prèviament, però, els resultats:

Trobarem que les funcions $\Theta_{\ell,|m|}(\theta)$ depenen de dos nombres quàntics: ℓ i m . Com sempre, els seus valors deriven de les condicions frontera. En particular resulta que $\ell = 0, 1, 2, 3, \dots$ i $m = 0 \pm 1, \pm 2, \dots \pm \ell$. Noteu que m és el nombre quàntic que apareix en la integració de l'equació diferencial corresponent a Φ . El motiu pel qual també apareix ací és que les dues equacions diferencials, la de la Θ i la de la Φ , estan igualades a una mateixa constant $\beta = m^2$. La funció completa $Y_{\ell,m}(\theta, \phi) = \Theta_{\ell,|m|}(\theta) \Phi_m(\phi)$ s'anomena harmònic esfèric. L'autovalor associat resulta ser $\lambda = \ell(\ell + 1)\hbar^2$. En la figura 2.16 representem el mòdul dels harmònics esfèrics amb $\ell = 0, 1, 2$. En el cas de funcions complexes també s'inclou la representació de la corresponent part real.

Apliquem tot seguit el mètode dels operadors ascendents/descendents per obtenir els autovalors del moment angular. Comencem agafant una certa auto-

funció Ψ de \hat{L}_z i \widehat{L}^2 :

$$\widehat{L}^2\Psi = \alpha\Psi \quad (2.76)$$

$$\hat{L}_z\Psi = \beta\Psi \quad (2.77)$$

(òbviament $\alpha \geq \beta^2$: el quadrat del mòdul d'un vector és sempre major o igual que el quadrat d'un dels seus components).

Definim els operadors:

$$\hat{L}_+ = \hat{L}_x + i\hat{L}_y \quad (2.78)$$

$$\hat{L}_- = \hat{L}_x - i\hat{L}_y \quad (2.79)$$

Estudiem les commutacions d'aquests amb \widehat{L}^2 i \hat{L}_z :

$$\begin{aligned} [\hat{L}_z, \hat{L}_\pm] &= [\hat{L}_z, \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y] \\ &= [\hat{L}_z, \hat{L}_x] \pm i[\hat{L}_z, \hat{L}_y] \\ &= i\hbar\hat{L}_y \mp \hbar(-\hat{L}_x) \\ &= \pm\hbar\hat{L}_\pm \end{aligned} \quad (2.80)$$

$$\begin{aligned} [\widehat{L}^2, \hat{L}_\pm] &= [\widehat{L}^2, \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y] \\ &= [\widehat{L}^2, \hat{L}_x] \pm i[\widehat{L}^2, \hat{L}_y] \\ &= 0 \end{aligned} \quad (2.81)$$

Treballarem amb els operadors \hat{L}_\pm de la manera següent: partirem d'una funció Ψ pròpia de \widehat{L}^2 i \hat{L}_z i, mitjançant l'aplicació d'aquests operadors, generarem unes altres funcions. Finalment, ens preguntarem com es comporten aquestes noves funcions ($\hat{L}_\pm\Psi$) enfront dels operadors de moment angular.

Les equacions (2.80) i (2.81) permeten escriure:

$$\widehat{L}^2(\hat{L}_\pm\Psi) = \hat{L}_\pm\widehat{L}^2\Psi = \alpha(\hat{L}_\pm\Psi) \quad (2.82)$$

$$\hat{L}_z(\hat{L}_\pm\Psi) = (\hat{L}_\pm\hat{L}_z \pm \hbar\hat{L}_\pm)\Psi = (\beta \pm \hbar)(\hat{L}_\pm\Psi) \quad (2.83)$$

Les equacions (2.82) i (2.83) mostren que els operadors \hat{L}_\pm actuen sobre les funcions pròpies del moment angular generant unes altres funcions també pròpies de \widehat{L}^2 i \hat{L}_z . Aquestes noves funcions pròpies presenten el mateix nombre quàntic ℓ que les funcions de partida. El seu nombre quàntic m és una unitat major/menor que el de les funcions originals esmentades.

Considerem ara dues funcions Ψ_M i Ψ_m amb idèntic mòdul (α) del moment angular i amb el major (β_M) / menor (β_m) valor possible del component z del moment esmentat. D'acord amb (2.83), tant l'acció de l'operador \hat{L}_+ sobre Ψ_M , com l'acció de l'operador \hat{L}_- sobre Ψ_m han de donar lloc a zero. En cas contrari, ens trobaríem en la paradoxa d'assolir valors majors/menors que els màxims/mínims possibles per al component z del moment angular. Aleshores podem escriure que:

$$\hat{L}_+\hat{L}_-\Psi_m = 0 \rightarrow (\widehat{L}^2 - \hat{L}_z^2 + \hbar\hat{L}_z)\Psi_m = 0 \rightarrow \alpha = \beta_m(\beta_m - \hbar) \quad (2.84)$$

$$\hat{L}_-\hat{L}_+\Psi_M = 0 \rightarrow (\widehat{L}^2 - \hat{L}_z^2 - \hbar\hat{L}_z)\Psi_M = 0 \rightarrow \alpha = \beta_M(\beta_M + \hbar) \quad (2.85)$$

Des de (2.84) i (2.85) inferim que $\beta_M = \beta_m + n\hbar$, $n = 0, 1, 2, 3, \dots$. Aleshores cal que $\beta_M = -\beta_m = (n/2)\hbar$. Si anomenem $\ell = n/2$ tenim que $\beta_M = -\beta_m = \ell\hbar$, on ℓ es un nombre enter o semienter. En resum tenim que:

$$\alpha = \ell(\ell + 1)\hbar^2 \quad ; \quad \ell = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots \quad (2.86)$$

$$\beta = m\hbar \quad ; \quad m = 0, \pm\frac{1}{2}, \pm 1, \pm\frac{3}{2}, \dots, \pm\ell \quad (2.87)$$

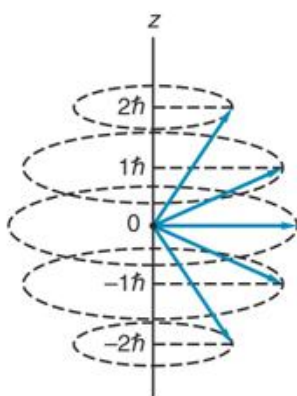


Figura 2.17: Moment angular total i la corresponent component z .

Observem que la solució assolida és més general que la trobada en resoldre l'equació diferencial. Allí, la imposició de la condició frontera $\Phi(\phi) = \Phi(\phi + 2\pi)$ obligava a que m havia de tenir valors enters.²¹ Tenen algun sentit les solucions de moment angular fraccionari? Cal rebutjar aquestes solucions per manca de sentit físic? De cap manera. El que passa és que, malgrat que la mecànica quàntica de Schrödinger és *no relativista* i l'espín no surt com una

²¹D'altra manera la funció no seria univaluada i l'ona associada al rotor s'autoanul·laria mitjançant interferències destructives.

conseqüència dels postulats, presenta una estructura matemàtica que permet incloure'l com un postulat addicional sense causar cap *desajust*. És com si aquesta mecànica estiguera preparada per a incloure aquesta nova magnitud en la seua formulació. D'açò en parlarem en la pròxima secció.

Exercicis

1. La mecànica quàntica estableix que un sistema amb un moment angular de mòdul $\sqrt{\ell(\ell+1)} \hbar$ únicament podrà tenir unes poques orientacions respecte un eix arbitrari z definides per l'angle $\theta = \arccos \frac{m}{\sqrt{\ell(\ell+1)}}$, on $m = -\ell, -(\ell-1), \dots, 0, \dots, \ell$. Per exemple, si $\ell = 1$ els únics angles possibles són $\theta = 0$, $\theta = -45$ i $\theta = 45$. Cap altra orientació serà possible. Aquest és un resultat sorprenent, completament desconegut en el món macroscòpic (com sorprenent i desconeguda en el món macroscòpic és la quantificació de l'energia). Amb la finalitat de comprovar que la mecànica quàntica també reproduïx els experiments del món macroscòpic i que la mateixa teoria que en el microcosmos prediu quantificació, també pot explicar la continuïtat aparent d'orientacions del moment angular en el macrocosmos, considerem un objecte de massa 1 Kg que presenta un moviment orbital estacionari de radi 1 m a la velocitat angular $\omega = 1 \text{ s}^{-1}$, és a dir, que té un moment angular de mòdul $|L| = 1 \text{ J} \cdot \text{s}$. Calculeu el nombre quàntic ℓ d'aquest estat estacionari i proveu que la diferència $\Delta\theta$ entre dues possibles orientacions consecutives és inapreciable experimentalment ($\Delta\theta \approx 0$). En altres paraules, que el valor enorme del nombre quàntic que presenten els objectes en el món macroscòpic en condicions usuals *oculta la quantificació*. En aquest cas, oculta la quantificació en l'orientació del moment angular.

2. Comproveu l'hermiticitat dels operadors \hat{L}_x , \hat{L}_y , \hat{L}_z i \widehat{L}^2 .

3. Demostreu que $\hat{L}_{\pm} \Psi(\ell, m) = \hbar \sqrt{\ell(\ell+1) - m(m \pm 1)} \Psi(\ell, m \pm 1)$.

Solució: Treballarem en a.u. ($\hbar = 1 \text{ a.u.}$). Des de la definició $\hat{L}_{\pm} = \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y$ i del caràcter hermític de \hat{L}_x i \hat{L}_y resulta immediat que $\hat{L}_{\pm}^{\dagger} = \hat{L}_{\mp}$. Tenim que $L_{\pm}|\ell, m\rangle = \lambda_{\pm}|\ell, m \pm 1\rangle$. Si volem calcular λ_{\pm} resulta convenient escriure $\hat{L}_{+}\hat{L}_{-} = \widehat{L}^2 - \hat{L}_z^2 + \hbar\hat{L}_z$, $\hat{L}_{-}\hat{L}_{+} = \widehat{L}^2 - \hat{L}_z^2 - \hbar\hat{L}_z$ i calcular el valor mitjà de $\hat{L}_{+}\hat{L}_{-}$:

$$\begin{aligned} \langle \ell m | \hat{L}_{+} \hat{L}_{-} | \ell m \rangle &= \lambda_{-} \langle \ell m | \hat{L}_{+} | \ell m - 1 \rangle \\ &= \lambda_{-} \langle \ell m - 1 | \hat{L}_{-} | \ell m \rangle^{*} \\ &= |\lambda_{-}|^2 \langle \ell m - 1 | \ell m - 1 \rangle^{*} \\ &= |\lambda_{-}|^2 \end{aligned}$$

però tenim també que:

$$\begin{aligned}\langle \ell m | \hat{L}_+ \hat{L}_- | \ell m \rangle &= \langle \ell m | (\hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 + \hat{L}_z) | \ell m \rangle \\ &= \ell(\ell + 1) - m(m - 1) \text{ a.u.}\end{aligned}$$

Aleshores $\lambda_- = \sqrt{\ell(\ell + 1) - m(m - 1)}$. Anàlogament $\lambda_+ = \sqrt{\ell(\ell + 1) - m(m + 1)}$.

4. Considereu la funció $\Psi(\mathbf{r}) = (x + y + 3z)f(r)$. És pròpia de \hat{L}^2 ? En cas afirmatiu, indiqueu el valor ℓ associat. En cas negatiu, indiqueu els possibles ℓ que hom pot obtenir en mesurar L^2 . Quines són les probabilitats de les diferents m ?
5. Demostreu que $\langle \ell m | \mathbf{L} | \ell m \pm 1 \rangle = \frac{1}{2}(\mathbf{i} \pm i \mathbf{j}) \sqrt{(\ell \mp m)(\ell \pm m + 1)}$.
Ajuda: demostreu primer que $(\ell \mp m)(\ell \pm m + 1) = \ell(\ell + 1) - m(m \pm 1)$.
Demostreu que $(m' - m - 1)\langle \ell, m' | \hat{L}_+ | \ell m \rangle = 0$.
6. Trobeu les tres autofuncions de \hat{L}_x corresponents al valor $\ell = 1$ del moment angular total.
Ajuda: Aquestes autofuncions hauran de ser combinacions lineals de $|1, 1\rangle, |1, 0\rangle$ i $|1, -1\rangle$.

2.6 L'espín. Experiment de Stern i Gerlach

Des d'un punt de vista dels efectes magnètics clàssics que se'n deriven, una partícula de massa m i càrrega elèctrica e que, dotada d'un moment angular L , efectua una òrbita tancada, pot ser assimilada a una espira situada sobre l'esmentada òrbita a través de la qual circula un corrent elèctric i . Aquest corrent origina un moment magnètic μ en la mateixa direcció que L . El sentit de μ i L és idèntic si e és positiva i oposat si e és negativa.

Mostrarem el que hem afirmat en el cas d'una òrbita circular.²² La intensitat de corrent i és, per definició, la quantitat de càrrega elèctrica que travessa una secció de l'espira per unitat de temps: $i = dq/dt$. Si hi ha una càrrega total e al llarg d'una circumferència de longitud $2\pi r$, podem definir la densitat lineal de càrrega $\rho = \frac{e}{2\pi r}$. La càrrega dq , present en un element d'espira de longitud dl , serà $dq = \rho dl = \frac{e}{2\pi r} dl$. En termes de ρ la intensitat pot ser expressada de la següent manera: $i = dq/dt = \rho \frac{dl}{dt}$. Ara bé, $\frac{dl}{dt}$ representa la velocitat v en

²²És clar que el caràcter circular de l'òrbita és una restricció innecessària. Totes les conclusions a què arribarem poden aplicar-se a qualsevol òrbita tancada. Triem el cas circular perquè resulta especialment senzill i didàctic.

què la càrrega recorre l'espira. Podem escriure, doncs, $i = \frac{ev}{2\pi r}$.

Ara recordem que una espira d'àrea \vec{S} per la qual circula una intensitat de corrent i presenta un moment magnètic que és proporcional a la intensitat i la superfície: $\vec{\mu} = i\vec{S}$. Si anomenem \vec{n} al vector unitari en la direcció \vec{S} , escrivim: $\vec{\mu} = iS\vec{n}$, on $S = \pi r^2$.

La substitució de la fórmula de la intensitat en la del moment magnètic dóna lloc a $\vec{\mu} = \frac{ev}{2\pi r}\pi r^2\vec{n} = \frac{evr}{2}\vec{n} = \frac{e}{2m}\vec{L}$, on \vec{L} és el moment angular de la partícula que gira.

Si efectuem el trànsit a la mecànica quàntica, substituïm magnituds físiques per operadors:

$$\hat{\mu} = \frac{e}{2m}\hat{L} \quad (2.88)$$

Incidentalment, si la partícula presenta un moment angular $L = 0$, el seu moment magnètic associat també serà zero.²³ Això vol dir que no es veurà afectada per la presència de camps magnètics. Contràriament, si la partícula presenta un moment angular no nul, també presentarà moment magnètic no nul i, en presència d'un camp magnètic *inhomogeni*, es veurà sotmesa a una força que tractarà de dirigir-la cap a regions on la interacció camp-dipol siga mínima. En efecte, sabem que l'energia d'interacció entre un camp d'intensitat magnètica B i un dipol μ val:

$$E = -\mu_z B \quad (2.89)$$

Per aquest motiu, la força (gradient canviat de signe) serà:

$$-\left(\frac{\partial E}{\partial z}\right) = F_z = \mu_z \left(\frac{\partial B}{\partial z}\right) \quad (2.90)$$

En conseqüència, l'acció d'un camp inhomogeni sobre un feix de partícules en un estat P , ($\ell = 1, m = 1, 0, -1$), produirà un desdoblament del feix de partícules en tres feixos: el feix de partícules de component $\mu_z = 0$, que és la continuació inalterada del feix inicial; el feix de partícules de component μ_z positiu i el feix de partícules de component μ_z negatiu. Aquests dos últims feixos mostraran desviacions oposades.

²³Més endavant demostrarem que hi ha estats, anomenats de tipus S, que presenten moment angular nul.

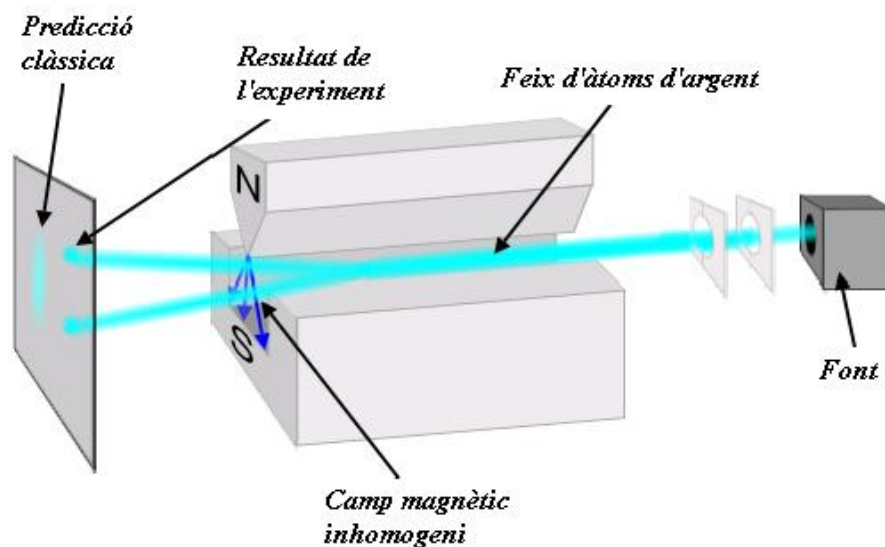


Figura 2.18: Experiment de Stern i Gerlach. Esquema del muntatge experimental.

Stern i Gerlach van fer passar feixos d'atòms a través d'un camp magnètic inhomogeni, vegeu figura 2.18. La idea subjacent era mostrar la quantificació del moment angular. En mecànica clàssica no hi ha quantificació i qualsevol orientació (qualsevol component z) és possible. L'efecte d'un camp magnètic inhomogeni hauria de provocar que el feix inicial s'obria en un ventall *continu* de feixos més o menys desviats segons el valor del component z del moment angular de cada partícula individual incident. Contràriament, la teoria quàntica sols permet certes orientacions i un conjunt discret de feixos desviats. L'experiment mostra de seguida com la teoria quàntica resulta victoriosa: no importa quina mostra s'utilitza, mai no hi ha un ventall *continu* de feixos més o menys desviats, sempre emergeix del magneto un conjunt discret de feixos.

La sorpresa esclata en fer passar un feix d'atòms de plata en el seu estat fonamental: n'emergeixen dos feixos. Aquest resultat únicament és compatible amb l'existència d'un moment angular fraccionari ($\ell = 1/2$, amb la qual cosa $m = -1/2, 1/2$). Ara bé, *cal* que ℓ siga enter. És més, de la mateixa manera que l'estat fonamental de l'àtom d'hidrogen, l'estat fonamental de l'àtom de plata, estat 1S , presenta moment angular nul.²⁴ Més encara, si acceptem el contrasentit $\ell = 1/2$ i acudim a (2.88) trobem un altre desajust: el moment magnètic teòric, calculat amb (2.88), resulta ser la meitat del que caldria, segons (2.90), per a poder desviar els dos feixos la magnitud que experimen-

²⁴Avancem aquest resultat que serà evident quan estudiem àtoms (capítol 4).

talment s'observa.

Podem harmonitzar els resultats experimentals amb la teoria quàntica del moment angular desenvolupada fins ara, en *postular* que, a més a més de la massa i la càrrega elèctrica, l'electró posseeix una altra magnitud intrínseca: un moment magnètic associat amb un moment angular que anomenem *espín*, \hat{S} , de mòdul $\frac{\sqrt{3}}{2}\hbar$ i component $S_z = \pm\frac{1}{2}\hbar$. Aquest moment no té una imatge o correspondència clàssica. No hi ha cap motiu, doncs, que obligue el compliment de (2.88). Hi ha, de fet, un substitut de (2.88) per al cas de moments d'espín:

$$\hat{\mu}_S = \frac{e}{m}\hat{S} \quad (2.91)$$

En resum, de la mateixa manera que la massa o la càrrega elèctrica, acceptem l'espín com un fet experimental i elevem l'equació (2.91) a categoria de postulat.²⁵

Exercicis

1. Considereu les anomenades matrius de Pauli:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Comproveu que les matrius $s_x = \frac{1}{2}\sigma_x$, $s_y = \frac{1}{2}\sigma_y$ i $s_z = \frac{1}{2}\sigma_z$, es comporten com representacions matricials de l'operador d'espín, i.e., $[s_x, s_y] = i s_z$, $[s_y, s_z] = i s_x$, $[s_z, s_x] = i s_y$ i que $s^2 = s_x^2 + s_y^2 + s_z^2$ commuta amb qualsevol de les seues components. Calculeu els autovalors i autovectors de les matrius de Pauli.

²⁵Cal dir que, si en lloc de generalitzar la mecànica quàntica des de la mecànica clàssica a la manera de Schrödinger, quantifiquem les equacions de la mecànica relativista a la manera de Dirac, l'espín surt de manera natural i no cal que siga introduït *a pedal*. El marc matemàtic de la teoria quàntica no relativista no és, però, incompatible amb l'espín. De fet, la teoria general del moment angular sembla com si li guardara el lloc. Recordem que en mecànica clàssica relativista la força de Lorentz (i en general el magnetisme) és una força elèctrica aparent que deriva de les transformacions de Lorentz d'espai i temps i *no* és un efecte *nou* com en mecànica clàssica no relativista, en la qual, tot i estar els camps elèctric i magnètic íntimament interrelacionats, *no* s'afirma que sols hi ha camps elèctrics i que els efectes magnètics són derivats de les transformacions de coordenades de sistemes mòbils.

2.7 Suma de moments angulars

Si hi ha diverses fonts de moment angular, el moment angular total és la suma vectorial de moments angulars individuals. A l'efecte de notació escriurem, mentre no s'indique el contrari, $\hat{\ell}$ per indicar el moment angular orbital, \hat{s} per indicar el moment angular d'espín i \hat{j} per indicar el moment angular total (orbital més espín) d'un únic electró. Per al cas d'un sistema polieletrònic, \hat{L} fa referència al moment angular orbital total, \hat{S} al moment d'espín total i \hat{J} al moment angular total. Els nombres quàntics associats s'escriuran amb la mateixa lletra sense l'accent circumflex. Finalment, \hat{J}_i fa referència a un moment angular qualsevol d'un sistema polieletrònic associat amb el nombre quàntic j_i .

Fet aquest aclariment, imaginem dos moments angulars d'un mateix sistema amb la propietat que els operadors \hat{J}_1^2 , \hat{J}_2^2 , \hat{J}_{1z} i \hat{J}_{2z} commuten, és a dir, que la seua mesura simultània siga compatible. Com que hi ha quatre operadors que commuten entre si, hi haurà un conjunt complet de funcions pròpies comunes als quatre. Per una altra banda hi ha un conjunt complet de funcions $\{|j_1 m_1\rangle\}$ associades amb $(\hat{J}_1^2, \hat{J}_{1z})$, que depenen de les coordenades "1". Tanmateix, hi ha un altre conjunt complet de funcions $\{|j_2 m_2\rangle\}$ associades amb $(\hat{J}_2^2, \hat{J}_{2z})$, que depenen de les coordenades "2". Les coordenades "1"/"2" es comporten com a constants enfront dels operadors que depenen de les coordenades "2"/"1". Podem formar un conjunt complet per als quatre operadors com el producte tensorial dels dos conjunts complets: $\{|j_1 m_1\rangle | j_2 m_2\rangle\}$.

Si hi ha diverses fonts de moment angular per a un sistema, hi haurà un moment angular total que serà la suma vectorial dels moments parcials. Anomenem \hat{J}^2 , \hat{J}_x , \hat{J}_y , \hat{J}_z els operadors associats amb el quadrat del mòdul i cadascun dels seus components:

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{J}_x = \hat{J}_{1x} + \hat{J}_{2x} \\ \hat{J}_y = \hat{J}_{1y} + \hat{J}_{2y} \\ \hat{J}_z = \hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z} \end{array} \right\} \hat{J}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2 = \left(\hat{J}_{1x} + \hat{J}_{2x} \right)^2 + \left(\hat{J}_{1y} + \hat{J}_{2y} \right)^2 + \left(\hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z} \right)^2$$

Aleshores,

$$\hat{J}^2 = \hat{J}_1^2 + \hat{J}_2^2 + 2\hat{J}_1\hat{J}_2.$$

Exercicis

1. Demostreu que el moment angular total està ben definit. És a dir, que els seus components compleixen les regles de commutació cíclica, i com-

muten amb el quadrat del mòdul:

$$\begin{aligned} [\hat{J}_x, \hat{J}_y] &= i\hbar\hat{J}_z ; \quad [\hat{J}_y, \hat{J}_z] = i\hbar\hat{J}_x ; \quad [\hat{J}_z, \hat{J}_x] = i\hbar\hat{J}_y \\ [\widehat{J^2}, \hat{J}_x] &= [\widehat{J^2}, \hat{J}_y] = [\widehat{J^2}, \hat{J}_z] = 0 \end{aligned}$$

Ajuda: si no us aclariu, mireu el peu de pàgina.²⁶

Dels resultats de l'exercici inferim que si anomenem J i M els nombres quàntics del moment angular total, caldrà que el quadrat del mòdul valga $J(J+1)\hbar^2$ i el seu component J_z valga $M\hbar$, amb $M = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \pm J$.

2. Demostreu que:

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} \hat{J}_x, \widehat{J_1^2} \\ \hat{J}_x, \widehat{J_2^2} \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} \hat{J}_y, \widehat{J_1^2} \\ \hat{J}_y, \widehat{J_2^2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \hat{J}_z, \widehat{J_1^2} \\ \hat{J}_z, \widehat{J_2^2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \widehat{J^2}, \widehat{J_1^2} \\ \widehat{J^2}, \widehat{J_2^2} \end{bmatrix} = 0 \\ &= 0. \end{aligned}$$

3. Comproveu, però, que $[\widehat{J^2}, \hat{J}_{1z}] \neq 0$.

2.7.1 Coeficients de Clebsch-Gordan

Com una conseqüència dels exercicis anteriors s'infereix que és possible trobar un conjunt complet de funcions pròpies dels operadors:²⁷ $\widehat{J^2}, \hat{J}_z, \widehat{J_1^2}, \widehat{J_2^2}$. L'esmentat conjunt complet estarà etiquetat mitjançant els corresponents nombres quàntics: $\{|j_1, j_2, J, M\rangle\}$.

Hem trobat dues bases completes per a un mateix sistema: $\{|j_1, j_2, J, M\rangle\}$ i $\{|j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle\}$. Cada funció $|j_1, j_2, J, M\rangle$ podrà ser escrita en termes

²⁶Vegem-ne un cas:

$$\begin{aligned} [\hat{J}_x, \hat{J}_y] &= [\hat{J}_{1x} + \hat{J}_{2x}, \hat{J}_{1y} + \hat{J}_{2y}] \\ &= [\hat{J}_{1x}, \hat{J}_{1y}] + [\hat{J}_{2x}, \hat{J}_{1y}] + [\hat{J}_{1x}, \hat{J}_{2y}] + [\hat{J}_{2x}, \hat{J}_{2y}] \\ &= i\hbar\hat{J}_{1z} + 0 + 0 + i\hbar\hat{J}_{2z} \\ &= i\hbar(\hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z}) = i\hbar\hat{J}_z. \end{aligned}$$

²⁷Cal recordar que s'ha demostrat en l'exercici anterior que els components dels moments individuals (incloent-hi el component z) no commuten amb el quadrat del moment angular total.

de la base $\{|j_1 m_1 \rangle |j_2 m_2 \rangle\}$, i viceversa, cada funció $|j_1 m_1 \rangle |j_2 m_2 \rangle$ podrà ser escrita en termes de la base $\{|j_1, j_2, J, M \rangle\}$. Com que les dues bases són ortonormals (per què?²⁸), la matriu del canvi de base és una matriu ortogonal. Aleshores, la seua inversa és simplement la seua transposta. Els elements d'aquesta matriu no són més que els coeficients del desenvolupament dels elements d'una base en funció de l'altra. Aquests acostumen a aparèixer escrits $C(j_1, j_2, J, M; j_1, m_1, j_2, m_2)$ i s'anomenen *coeficients de Clebsch-Gordan*. Escrivim que:

$$|j_1, j_2, J, M \rangle = \sum_{m_1, m_2} C(j_1, j_2, J, M; j_1, m_1, j_2, m_2) |j_1 m_1 \rangle |j_2 m_2 \rangle \quad (2.92)$$

$$|j_1 m_1 \rangle |j_2 m_2 \rangle = \sum_{J, M} C(j_1, m_1, j_2, m_2; j_1, j_2, J, M) |j_1, j_2, J, M \rangle \quad (2.93)$$

Com que la funció desenvolupada en (2.92) és pròpia de \widehat{J}_1^2 amb valor propi $j_1(j_1 + 1)\hbar^2$, tan sols incloem en la suma aquells termes amb un valor fix de j_1 . Per motius semblants, sols incloem termes amb un valor fix de j_2 . Aleshores únicament m_1 i m_2 corren en el sumatori.

Si tenim en compte que $\hat{J}_z = \hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z}$, resulta que tots els termes amb uns valors $m_1 + m_2 \neq M$ tenen coeficient $C = 0$. Comproveu-ho abans d'acudir al peu de pàgina.²⁹

Un raonament similar ens fa concloure que els índexs que corren en el sumatori de l'equació (2.93) són J, M . M està lligat per la condició $M = m_1 + m_2$. J , per la condició $J = (j_1 + j_2), (j_1 + j_2 - 1), (j_1 + j_2 - 2), \dots, |j_1 - j_2|$. Per què? La resposta general a aquesta qüestió és una generalització de l'exemple que

²⁸Els vectors propis d'operadors hermítics associats amb valors propis distintints són ortogonals. L'operador de moment angular és necessàriament hermític, ja que representa una magnitud física.

²⁹L'aplicació de l'operador \hat{J}_z a tots dos membres de l'equació (2.92) condueix a:

$$M|j_1, j_2, J, M \rangle = \sum_{m_1, m_2} C(j_1, j_2, J, M; j_1, m_1, j_2, m_2)(m_1 + m_2)|j_1 m_1 \rangle |j_2 m_2 \rangle$$

Des d'aquesta equació i la pròpia (2.92) podem escriure que:

$$\sum_{m_1, m_2} C(j_1, j_2, J, M; j_1, m_1, j_2, m_2)(m_1 + m_2 - M)|j_1 m_1 \rangle |j_2 m_2 \rangle = 0.$$

La independència lineal de la base obliga que el parèntesi $(m_1 + m_2 - M)$ siga zero.

desenvolupem tot seguit (recomanem al lector que efectue, a manera d'exercici, l'esmentada generalització).

Exemple

Considerem el càlcul de tots els possibles estats que deriven de la suma de dos moments angulars ($j_1 = 2, m_1 = 0, \pm 1 \pm 2$) i ($j_2 = 1, m_2 = 0, \pm 1$). Descrivim els estats del sistema per mitjà dels nombres quàntics (j_1, j_2, m_1, m_2). El nombre total d'estats que trobem és 15 (5 estats del primer subsistema i 3 del segon permeten realitzar $5 \cdot 3 = 15$ combinacions). Cal obtenir el mateix nombre d'estats emprant l'altre conjunt de nombres quàntics (j_1, j_2, J, M). Amb l'objecte de trobar-los, construïm la taula següent que conté totes les possibles combinacions de números quàntics (m_1, m_2) i la seua suma escalar M :

m_1	2			1			0			-1			-2		
m_2	1	0	-1	1	0	-1	1	0	-1	1	0	-1	1	0	-1
M	3	2	1	2	1	0	1	0	-1	0	-1	-2	-1	-2	-3
	○	○	○	◇	◇	◇	●	●	●	○	◇	◇	○	○	○

Òbviament trobem 15 possibles valors per a M , alguns dels quals estan repetits. Procedim ara a triar el màxim valor M de la taula. En aquest cas $M_{Max} = 3$. Formem la sèrie (3,2,1,0,-1,-2,-3). Aquesta sèrie de valors M es correspon amb un valor $J = 3$. Eliminem aquests valors (que estan marcats amb el símbol ○) de la taula. Triem a continuació el màxim valor M no eliminat de la taula. En aquest cas $M_{Max} = 2$. Formem la sèrie (2,1,0,-1,-2). Aquesta sèrie està lligada a $J = 2$. Eliminem aquests valors (marcats amb el símbol ◇) de la taula. Repetim el procés. Ara $M_{Max} = 1$. Formem la sèrie (1,0,-1). Aquesta sèrie està lligada a $J = 1$. Eliminem aquests valors (marcats amb el símbol ●) de la taula i ja no podem repetir el procés perquè no hi ha més valors. Trobem, doncs, $J = 3, 2, 1$ resultat que és un cas particular de $J = (j_1 + j_2), (j_1 + j_2 - 1), (j_1 + j_2 - 2) \dots |j_1 - j_2|$.

Val la pena explicitar els 15 estats de les dues bases. Comencem per la base de 15 funcions $|j_1, j_2, m_1, m_2 \rangle$:

$$\begin{array}{lll}
 |1, 2, 1, 2 \rangle & |1, 2, 0, 2 \rangle & |1, 1, -1, 2 \rangle \\
 |1, 2, 1, 1 \rangle & |1, 2, 0, 1 \rangle & |1, 2, -1, 1 \rangle \\
 |1, 2, 1, 0 \rangle & |1, 2, 0, 0 \rangle & |1, 2, -1, 0 \rangle \\
 |1, 2, 1, -1 \rangle & |1, 2, 0, -1 \rangle & |1, 1, -1, -1 \rangle \\
 |1, 2, 1, -2 \rangle & |1, 2, 0, -2 \rangle & |1, 2, -1, -2 \rangle
 \end{array}$$

Considerem ara la base de també 15 funcions $|j_1, j_2, J, M \rangle$:

$$\begin{array}{lll}
 |1, 2, 3, -3 \rangle & |1, 2, 2, -2 \rangle & |1, 2, 1, -1 \rangle \\
 |1, 2, 3, -2 \rangle & |1, 2, 2, -1 \rangle & |1, 2, 1, 0 \rangle \\
 |1, 2, 3, -1 \rangle & |1, 2, 2, 0 \rangle & |1, 2, 1, 1 \rangle \\
 |1, 2, 3, 0 \rangle & |1, 2, 2, 1 \rangle & \\
 |1, 2, 3, 1 \rangle & |1, 2, 2, 2 \rangle & \\
 |1, 2, 3, 2 \rangle & & \\
 |1, 2, 3, 3 \rangle & &
 \end{array}$$

Per a sumar més de dos moments angulars farem addicions successives. Així, per a sumar $j_1 = 1$, $j_2 = 2$ i $j_3 = 4$, primerament sumem j_1 i j_2 per a obtenir $j_{1+2} = 3, 2, 1$. Aquest resultat el sumem a j_3 , amb la qual cosa obtenim que $J = 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1; 6, 5, 4, 3, 2; 5, 4, 3$ resultat que reordenem explicitant entre parèntesis la freqüència de cada valor: $(7, 6(2), 5(3), 4(3), 3(3), 2(2), 1)$. Alternativament podem sumar j_2 i j_3 i obtenir $j_{2+3} = 6, 5, 4, 3, 2$, resultat que sumat a j_1 condueix a $J = 7, 6, 5; 6, 5, 4; 5, 4, 3, 2; 3, 2, 1$. Reordenat queda $(7, 6(2), 5(3), 4(3), 3(3), 2(2), 1)$. Els subespais trobats per a cada parell (J, M) són idèntics però no succeeix el mateix amb les bases particulars, que es corresponen amb dos tipus diferents d'acoblements. Aquestes bases són transformacions ortogonals una de l'altra.

2.8 Acoblament espín-orbital

De l'existència de dos moments angulars a un mateix electró es deriva la possibilitat d'interacció entre els dos dipòls magnètics associats (anomenada interacció espín-orbital o interacció LS). L'esmentada interacció sol ser més important en el cas d'àtoms pesants que en el d'àtoms lleugers. D'açò en parlarem, però, en el capítol dedicat als àtoms polieletrònics. Ara ens interessa escriure l'expressió de l'Hamiltonià que deriva de l'energia d'interacció entre dipòls. Amb la notació habitual:³⁰

$$\hat{\mathcal{H}}_{S.O.} = f(r)\hat{\mu}_L\hat{\mu}_S = \xi(r)\hat{L}\hat{S} \quad (2.94)$$

Seguint aquesta notació, $\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$, per la qual cosa, $\widehat{J^2} = \widehat{L^2} + \widehat{S^2} + 2\hat{L}\hat{S}$. Aleshores (2.94) es transforma en:

$$\hat{\mathcal{H}}_{S.O.} = \frac{1}{2}\xi(r) \left[\widehat{J^2} - \widehat{L^2} - \widehat{S^2} \right] \quad (2.95)$$

³⁰Per a més detalls vegeu Alonso-Finn [1] p. 558-559. També Atkins [2] p. 216-217.

Podem ara calcular el valor mitjà de $\hat{\mathcal{H}}_{S.O.}$ en un estat $|L, S, J, M\rangle$. Aquest càlcul resulta ara elemental perquè aquest estat és propi de tots els operadors que hi ha en $\hat{\mathcal{H}}_{S.O.}$, equació (2.95):

$$E_{S.O.} = \frac{1}{2} \langle \xi(r) \rangle \hbar^2 [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \quad (2.96)$$

L'equació (2.96) ens adverteix que hi pot haver un desdoblament de nivells que són degenerats en absència del terme d'interacció LS . Hi haurà tants nivells d'energia com permeta J . Encara que de tot açò en parlarem amb més detalls al capítol dedicat als àtoms polielectrònics, val la pena comentar, almenys, l'exemple típic de la primera transició ($s \rightarrow p$) de l'espectre d'absorció del sodi. Els estats implicats són l'estat fonamental, 2S , ($L = 0, S = 1/2$), i el primer estat excitat, 2P , ($L = 1, S = 1/2$). En absència d'interacció espín-orbital hi ha una sola transició. En presència de l'esmentada interacció, l'estat fonamental no es desdobra ($J = 1/2$), mentre que sí que hi ha desdoblament a l'estat excitat ($J = 3/2, 1/2$). Aquest motiu provoca que hi apareguen dues transicions (molt pròximes) a l'espectre d'absorció del sodi.

Visió clàssica de la interacció espín-orbital

Fórmules bàsiques de magnetisme

Partim de dues fórmules bàsiques que podem considerar empíriques. Així, si mesurem en el mateix punt d'un camp magnètic la força que experimenten diferents càrregues en moviment hom pot concloure que,

$$F = q(v \wedge B). \quad (2.97)$$

Anàlogament, si mesurem el camp magnètic que generen càrregues en moviment hom pot concloure que,

$$B = q \frac{v \wedge r}{r^3}. \quad (2.98)$$

I una definició: dues càrregues elèctriques $+q$ i $-q$ separades una distància d consitueixen un dipol elèctric $\mu = qd$. Anàlogament, dos pols magnètics $+p$ i $-p$ separats una distància d consitueixen un dipol magnètic $\mu = pd$.

Interacció camp-dipol

Imaginem dues càrregues oposades immerses en un camp elèctric en direcció z , com indica la figura 2.19(A). Anomenem V_A i V_B els potencials en les posicions de les càrregues $+q$ i $-q$, respectivament. L'energia potencial les càrregures serà doncs,

$$W = q(V_A - V_B) = q \frac{\Delta V}{a} a \approx q \left(\frac{\partial V}{\partial z} \right) d \cos \theta = -qdE \cos \theta = -\vec{\mu} \vec{E}. \quad (2.99)$$

La mateixa expressió és vàlida per al cas d'un moment magnètic en presència d'un camp magnètic: $W = -\vec{\mu} \vec{B}$.

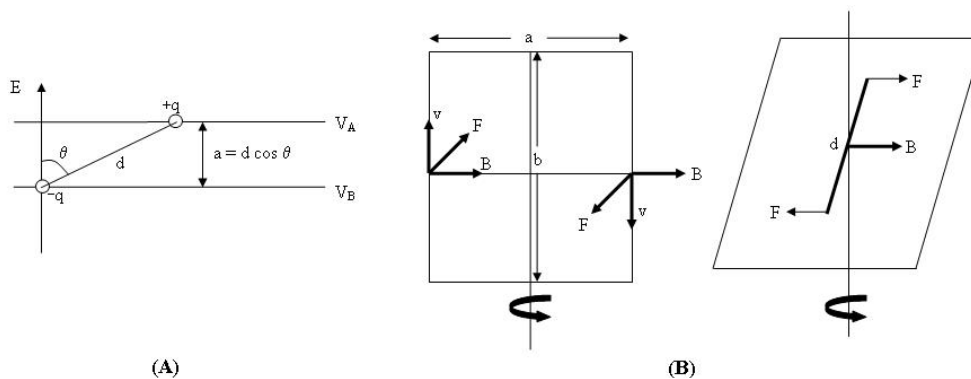


Figura 2.19: (A) Dipol elèctric en un camp elèctric E . (B) Espira i dipol en un camp magnètic perpendicular

Moment magnètic d'una espira

Considerem l'espira de la figura 2.19(B) en la qual el camp magnètic B és paral·lel al costat de longitud a . El parell de forces que es generen produeix un moment de rotació:

$$M = Fa = qvBa = \rho bvBa = (\rho v)(ba)B = iSB \quad (2.100)$$

on hem substituït la càrrega q que hi ha en un dels costats verticals de longitud b per $q = \rho b$, la intensitat $i = \rho v$ i la superfície $S = ab$.

Considerem ara el dipol de la part dreta de la figura. Anàlogament hi ha un moment de rotació,

$$M = Fd = pBd = (pd)B = \mu B \quad (2.101)$$

Veiem doncs que l'espira es comporta com un dipol magnètic $\mu = iS$.

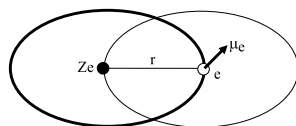


Figura 2.20: Electrò en òrbita circular al voltant del nucli i moviment aparent del nucli vist per l'electró.

Interacció espín-orbital

Considerem un electrò en òrbita circular al voltant d'un nucli. L'electró presenta un moment magnètic intrínsec $\mu_S = \frac{e}{m}S$. Des de la posició de l'electró hom observa un moviment aparent del nucli (vegeu figura 2.20) que produeix un camp magnètic en la posició de l'electró,

$$B = Ze \frac{v \wedge r}{r^3} = \frac{Zev}{r^2}, \quad (2.102)$$

on v és la velocitat relativa nucli-electró. L'electró presenta un moment angular $L = r \wedge p = mvr$. Aleshores,

$$\frac{B}{L} = \frac{Zev}{r^2} \frac{1}{mvr} = \frac{Ze}{mr^3} \rightarrow B = \frac{Ze}{mr^3}L. \quad (2.103)$$

La interacció camp-dipol E_{SOC} (SOC són les sigles de *spin-orbit coupling*) serà, doncs,

$$E_{SOC} = -\vec{\mu}\vec{B} = -\frac{e}{m}\vec{S}\frac{Ze}{mr^3}\vec{L} = -\frac{Ze^2}{m^2r^3}\vec{L}\vec{S}. \quad (2.104)$$

Aleshores, com una generalització d'aquest resultat, escrivim que un electró que es mou d'alguna manera al voltant d'un nucli presenta una interacció espín-orbital

$$E_{SOC} = f(r)\vec{L}\vec{S}. \quad (2.105)$$

2.9 Moviment d'una partícula sota un camp central. Àtom d'hidrogen

L'àtom d'hidrogen consta de dues partícules, un nucli pesant de massa M (constituït per un únic protó) i un electró lleuger de massa m_e . Electró i protó interaccionen segons la llei de Coulomb. L'energia potencial associada amb aquesta interacció, $V(x, y, z)$, depèn únicament de les coordenades relatives d'aquestes dues partícules.

El problema de dos cossos que interactuen i estan en moviment relatiu sempre el podem reduir a dos problemes, independents, d'un únic cos:³¹

- Un moviment de translació lliure del sistema global de massa $(M + m_e)$. Aquest és un moviment que no està sotmès a cap potencial, per la qual cosa l'hamiltonià associat únicament presenta termes d'energia cinètica.
- Un moviment intern relatiu: una partícula hipotètica de massa $m = \frac{M \cdot m_e}{M + m_e}$ està sotmesa a un potencial central $V(x, y, z)$, on (x, y, z) són coordenades relatives.

A causa de l'esmentada separació, estudiar l'àtom d'hidrogen es resumeix, bàsicament, a estudiar el moviment d'una partícula sotmesa a un potencial coulòmbic central. Les coordenades més adients per a estudiar aquest problema són, òbviament, les coordenades esfèriques. A la figura 2.21 mostrem aquest moviment en termes de coordenades radial i angular.

Si anomenem \vec{u}_r i \vec{u}_θ dos vectors unitaris en la direcció radial i angular, respectivament, el radivector de desplaçament infinitesimal $d\vec{r}$ podrà expressar-se de la següent manera:

$$d\vec{r} = dr\vec{u}_r + rd\theta\vec{u}_\theta$$

³¹Aquest problema està prou detallat a I. N. Levine [11].

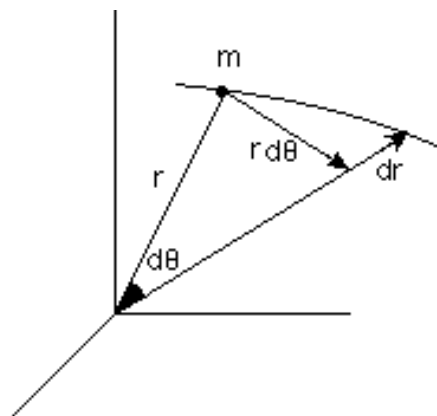


Figura 2.21: Sistema de coordenades radial i angular.

La velocitat $\vec{r} = \frac{d\vec{r}}{dt}$ podrà igualment ser escrita en termes d'aquests vectors:

$$\vec{r} = \frac{d\vec{r}}{dt} = \frac{dr}{dt}\vec{u}_r + r\frac{d\theta}{dt}\vec{u}_\theta = \dot{r}\vec{u}_r + r\omega\vec{u}_\theta$$

El quadrat del vector velocitat és la suma del quadrat dels components:

$$|\vec{r}|^2 = \dot{r}^2 + r^2\omega^2$$

Així doncs, l'energia cinètica queda:

$$T = \frac{1}{2}m|\vec{r}|^2 = \frac{1}{2}m\dot{r}^2 + \frac{1}{2}mr^2\omega^2$$

És, doncs, suma d'energia cinètica associada al moviment radial i energia cinètica associada al moviment angular. Amb les definicions de moment angular ($L = I\omega$) i moment d'inèrcia ($I = mr^2$) la darrera equació queda escrita de la forma més convenient:

$$T = \frac{1}{2}m\dot{r}^2 + \frac{L^2}{2I} \quad (2.106)$$

L'operador energia potencial en coordenades esfèriques i sistema d'unitats cgs és, simplement:

$$V = -\frac{e^2}{r} \quad (2.107)$$

2.9.1 Hamiltoniana quàntica. Part radial

L'operador energia cinètica en coordenades cartesianes sabem que s'escriu:

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \quad (2.108)$$

Imaginem per un moment que el moment angular L de la partícula és zero. Aleshores, els angles (θ i ϕ) són constants i sols hi ha moviment radial. Si no tenim en consideració el terme d'energia potencial, el problema que tenim plantejat és el d'una partícula en una caixa monodimensional orientada segons uns angles (θ i ϕ) fixos (vegeu figura 2.22). Des de (2.106) l'energia cinètica clàssica d'aquest problema la podríem escriure simplement: $T = \frac{1}{2}m\dot{r}^2 = \frac{p_r^2}{2m}$.

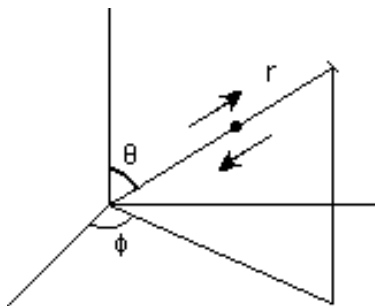


Figura 2.22: Moviment radial pur.

Podríem pensar que de la mateixa manera que els operadors associats a (x, p_x) són $(x, -i\hbar\partial/\partial x)$, els operadors associats amb (r, p_r) serien $(r, -i\hbar\partial/\partial r)$, amb la qual cosa, l'energia cinètica seria simplement $\hat{T}_r = -(\hbar^2/2m)\partial^2/\partial r^2$. És aquesta l'expressió que s'assoleix en fer el canvi de variables des de cartesianes a polars imposant la constància de les variables angulars? La resposta és que **no**.³² En efecte, si partim de l'operador d'energia cinètica escrit en cartesianes, equació (2.108), i efectuem un canvi de coordenades a esfèriques, mantenint les coordenades θ i ϕ constants, trobem,

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2I} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \quad (2.109)$$

com l'operador que representa la part que depèn de r en l'energia cinètica quan aquesta s'escriu en coordenades esfèriques.³³

³²En relació amb l'escriptura de l'Hamiltonià en coordenades distintes de les cartesianes resulta interessant llegir l'article de H.G. Kjaergaard i O.S. Mortensen [10]. També és recomanable la lectura d'A. Messiah [14] p. 61-62 i 319 ss. Encara que l'Hamiltonià clàssic estiga escrit en coordenades canòniques conjugades poden aparèixer problemes en el trànsit a la mecànica quàntica. Evitarem alguns problemes si efectuem l'esmentat trànsit utilitzant coordenades cartesianes i després fem el canvi a les coordenades més adients amb la simetria del problema que s'estudia.

³³Per a fer la comprovació, agafem una funció arbitrària $\Psi(r)$ i apliquem-li l'operador

$\nabla^2 = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$ amb la restricció de constància de les variables angulars:

$$\nabla^2 \Psi(r) = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi(r)$$

Com que $(\theta$ i $\phi)$ són constants tenim que:

$$\left(\frac{\partial \Psi}{\partial x} \right)_{y,z} = \left(\frac{d\Psi}{dr} \right) \left(\frac{\partial r}{\partial x} \right)_{y,z}$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} \right)_{y,z} &= \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x \partial r} \right) \left(\frac{\partial r}{\partial x} \right)_{y,z} + \left(\frac{d\Psi}{dr} \right) \left(\frac{\partial^2 r}{\partial x^2} \right)_{y,z} \\ &= \left(\frac{d^2 \Psi}{dr^2} \right) \left(\frac{\partial r}{\partial x} \right)_{y,z}^2 + \left(\frac{d\Psi}{dr} \right) \left(\frac{\partial^2 r}{\partial x^2} \right)_{y,z} \end{aligned}$$

Per una altra banda tenim que:

$$\left(\frac{\partial r}{\partial x} \right)_{y,z} = \frac{x}{r}$$

$$\left(\frac{\partial^2 r}{\partial x^2} \right)_{y,z} = \frac{r - x \left(\frac{\partial r}{\partial x} \right)_{y,z}}{r^2} = \frac{r - \frac{x^2}{r}}{r^2}$$

Equacions que portades a la fórmula de ∇^2 donen lloc a:

$$\begin{aligned} \nabla^2 \Psi(r) &= \left(\frac{d^2 \Psi}{dr^2} \right) \left(\frac{x^2}{r^2} + \frac{y^2}{r^2} + \frac{z^2}{r^2} \right) + \left(\frac{d\Psi}{dr} \right) \frac{3r - \frac{r^2}{r}}{r^2} \\ &= \left(\frac{d^2 \Psi}{dr^2} \right) + \frac{2}{r} \left(\frac{d\Psi}{dr} \right) \\ &= \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\Psi}{dr} \right) \end{aligned}$$

Així doncs, concloem que, en coordenades esfèriques i per a angles fixos, l'operador ∇^2 té la següent expressió (!distinta de $\partial^2/\partial r^2$):

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right)$$

Tenim, doncs, que el pas des de la clàssica a la quàntica és, en aquest cas:

$$T = \frac{1}{2} m \dot{r}^2 \quad \Rightarrow \quad \hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2I} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right)$$

2.9.2 Hamiltoniana quàntica completa en coordenades esfèriques

L'Hamiltoniana clàssica complet per a l'àtom d'hidrogen és suma de (2.106) i (2.107):

$$H = \frac{1}{2}m\dot{r}^2 + \frac{L^2}{2I} + V(r) \quad (2.110)$$

Abordem el pas a la mecànica quàntica. Sabem que l'operador associat amb la coordenada cartesiana consisteix a multiplicar per la coordenada esmentada. Per substitució directa, l'operador associat amb r consisteix simplement a multiplicar per r . Seguint el raonament, l'operador associat amb $V(r)$ consisteix simplement a multiplicar per $V(r)$. Hem deduït l'operador associat al primer sumand de l'energia cinètica (part radial) al final de la subsecció anterior, equació (2.109). Al segon sumand només li cal substituir el moment angular per la seua expressió en termes de les coordenades angulars (equació (2.73)) i el moment d'inèrcia (que conté la variable r^2 , l'operador associat de la qual és multiplicatiu). Escrivim, doncs,

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2I} \left[\left(\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \right) - \frac{\widehat{L}^2(\theta, \phi)}{\hbar^2} \right] + V(r) \quad (2.111)$$

Definim l'operador $\hat{\mathcal{D}} = \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right)$ que permet reescriure (2.111) de manera més compacta:

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2I} \left[\hat{\mathcal{D}}(r) - \frac{\widehat{L}^2(\theta, \phi)}{\hbar^2} \right] + V(r) \quad (2.112)$$

L'equació de valors propis que cal resoldre és: $\hat{\mathcal{H}}\Psi(r, \theta, \phi) = E\Psi(r, \theta, \phi)$. Explorem la separació de variables. Ens preguntem si una funció del tipus $\Psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi)$ en seria pròpia. Fem la comprovació, és a dir, substituïm $R(r)Y(\theta, \phi)$ en l'equació d'autovalors de l'operador (2.112):

$$\hat{\mathcal{D}}RY - \frac{\widehat{L}^2}{\hbar^2}RY = -\frac{2I}{\hbar^2} [E - V]RY$$

dividim tots dos membres de la igualtat per $R(r)Y(\theta, \phi)$ i separem a l'esquerra els termes que depenen de r i a la dreta els que depenen dels angles:

$$\frac{1}{R}\hat{\mathcal{D}}R + \frac{2I}{\hbar^2} [E - V] = \frac{1}{Y} \frac{\widehat{L}^2}{\hbar^2}Y = \gamma$$

Aquesta equació és separable en dues equacions diferencials:

$$\hat{\mathcal{D}}R(r) + \frac{2I}{\hbar^2} [E - V(r)]R(r) = \gamma R(r) \quad (2.113)$$

$$\widehat{L}^2 Y(\theta, \phi) = \gamma \hbar^2 Y(\theta, \phi) \quad (2.114)$$

L'equació (2.114) és la coneguda equació del rotor que ja hem resolt i que obliga que $\gamma = \ell(\ell + 1)$ amb $\ell = 0, 1, 2, \dots$ i que les funcions $Y(\theta, \phi)$ siguin precisament els harmònics esfèrics $Y_{\ell, |m|}(\theta, \phi)$. Així doncs, tot el que queda per resoldre és la part radial, en la qual la substitució de γ dóna lloc a:

$$\left[\hat{D} + \frac{2I}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) - \ell(\ell + 1) \right] R(r) = 0 \quad (2.115)$$

L'equació (2.115) evidencia que les solucions $R(r)$ seran funció de ℓ , ja que aquest nombre quàntic està present en l'esmentada equació. Addicionalment, la imposició de les condicions frontera per a r comporta, com és habitual, l'aparició d'un altre nombre quàntic al qual anomenarem n . Escriurem $R_{n, \ell}(r)$. En la figura 2.23 incloem les funcions i densitats radials dels estats menys energètics de l'àtom d'hidrogen.

Respecte dels autovalors, *cal que* (i així succeeix) l'expressió que se'n derive per a l'energia siga idèntica a la que va obtenir Bohr amb el seu model simple (atès que la fórmula de Bohr presenta una concordança perfecta amb els resultats experimentals). Recordem la fórmula de Bohr:

$$E_n = -\frac{z^2 e^2}{2a_o} \frac{1}{n^2} \quad (2.116)$$

on $a_o = \frac{\hbar^2}{me^2}$ és el radi de la primera òrbita de l'àtom d'hidrogen de Bohr, z és la càrrega nuclear i $n = 1, 2, 3, \dots$ (fem notar que aquesta fórmula està expressada en sistema d'unitats cgs).

Malgrat que el nombre quàntic ℓ està present en l'equació (2.115), aquest no surt en la fórmula de l'energia. L'energia sols depèn del nombre quàntic n (motiu pel qual aquest nombre quàntic és anomenat *nombre quàntic principal*). El fet que únicament n aparega en la fórmula de l'energia implica la possible existència de degeneracions. Aquestes degeneracions poden trencar-se per l'acció de camps elèctrics i magnètics. Per aquesta raó, l'espectroscòpia de l'hidrogen en presència de camps elèctrics i/o magnètics és molt més rica que quan els camps no hi són. En aquest punt la teoria desenvolupada es mostra superior al model de Bohr, el qual no pot explicar els efectes dels camps.

En resum, apareixen tres nombres quàntics. Dos provenen de la naturalesa esfèrica del problema i són simplement els nombres quàntics del moment angular

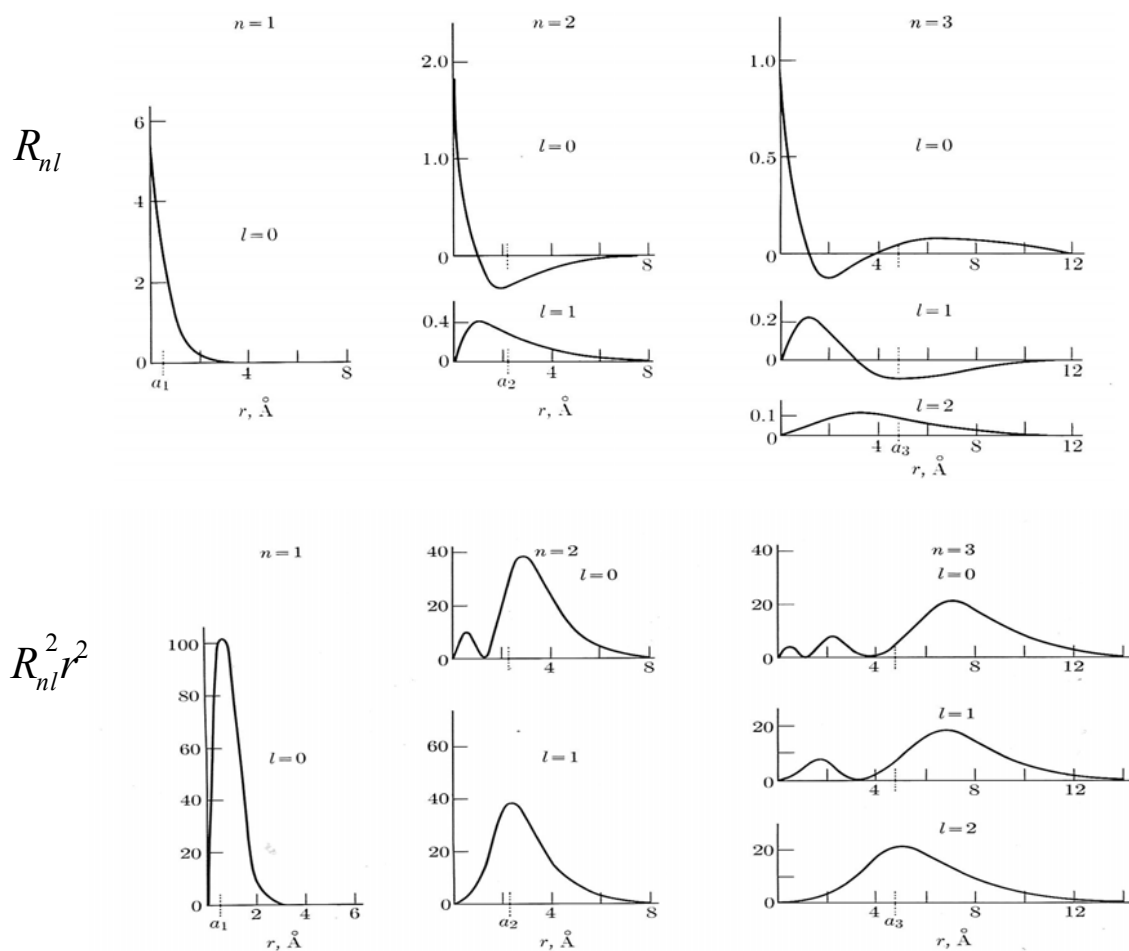


Figura 2.23: Funcions $R_{n,\ell}(r)$ i densitats $r^2 R_{n,\ell}^2(r)$ radials dels estats menys energètics de l'àtom d'hidrogen.

(ℓ i m). El tercer nombre quàntic, n , deriva del moviment radial. L'equació (2.116) ens proporciona les energies permeses. Podrà haver-hi, doncs, estats degenerats. Etiquetem les funcions d'ona com $\Psi_{n\ell m}$ i els possibles valors dels nombres quàntics que hi surten són:

$$\begin{aligned}
 n &= 1, 2, 3, \dots \\
 \ell &= 0, 1, 2, \dots, n-1 \\
 m &= \ell, \ell-1, \ell-2, \dots, 0, -1, \dots, -\ell
 \end{aligned}
 \tag{2.117}$$

Anomenem les funcions pròpies *orbitals hidrogenoides*. Aquestes són el producte d'una funció radial $R_{n,\ell}$ multiplicada per un harmònic esfèric $Y_{\ell,m}$. Val la pena fer un comentari respecte de les representacions de la probabilitat de presència $r^2 R_{n,\ell}^2$ (vegeu figura 2.23) que s'obtenen per integració del quadrat del

mòdul de l'orbital considerat respecte de les coordenades angulars (θ, ϕ) . Hi ha algun lloc on es pot llegir que la probabilitat de presència radial és $4\pi r^2 R_{n,\ell}^2$ i açò ho justifiquen mitjançant la integració respecte de (θ, ϕ) del quadrat de la funció radial multiplicada per l'element de volum $dv = r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi$. Cal dir que el raonament no és correcte. L'única cosa que té sentit de probabilitat de presència és el quadrat de la funció d'ona; en aquest cas, el quadrat de l'orbital. En integrar l'orbital al quadrat respecte de les coordenades (θ, ϕ) i, com a conseqüència que els harmònics esfèrics estan normalitzats amb l'element de volum $(\sin\theta d\theta d\phi)$, s'obté $r^2 R_{n,\ell}^2 dr$. Per la forma que l'hem obtingut, $r^2 R_{n,\ell}^2 dr$ té sentit de probabilitat de presència de l'electró en una corona esfèrica de radi r i d'espessor dr al voltant del nucli.

Les representacions gràfiques són útils per a mostrar aspectes interessants de les funcions d'ona de l'hidrogen, com ara les següents:

1. La part radial de les funcions $1s, 2p, 3d$, etc., no té nodes. Les seues parts angulars presenten, respectivament, 0, 1, 2, etc., nodes. La part radial de les funcions $2s, 3p, 4d$, etc., presenten un node. Les seues parts angulars presenten, respectivament, 0, 1, 2, etc., nodes. Tot açò ens porta a poder establir una regla simple per als nodes:

Nodes radials	$n - \ell - 1$
Nodes angulars	ℓ
Nodes totals	$n - 1$

2. Un electró en un orbital $2s$ presenta una probabilitat més gran de trobar-se prop del nucli que un electró en un orbital $2p$. Aquest fet ha sigut utilitzat per a justificar qualitativament la diferència d'energia entre els orbitals $2s$ i $2p$ en el cas d'àtoms polieletrònics.

En plantejar la dependència angular dels orbitals atòmics, sorgeix un problema de representació. Existeixen unes descripcions geomètriques denominades *diagrames de núvols de càrrega* que s'utilitzen molt freqüentment en llibres elementals. Aquestes representacions cal entendre-les bé i evitar la identificació de l'electró amb el núvol de càrrega dibuixat, cosa totalment injustificada i incorrecta. Potser els mapes de contorns siguen més afortunats. Aquests representen línies de probabilitat constant. Si es giren les siluetes al voltant d'un eix de simetria apropiat poden obtenir-se les superfícies tridimensionals de probabilitat

constant.³⁴

Per a descriure les funcions angulars es pot optar per representar la funció $Y_{\ell m}(\theta, \phi)$ o la funció $|Y_{\ell m}(\theta, \phi)|^2$. La diferència fonamental és que la primera funció tindrà signes diferents en diferents regions de l'espai (fins i tot pot ser complexa), mentre que la segona serà sempre real i positiva. El signe de la funció d'ona no té significació física, però és útil des del punt de vista de les discussions de simetria. La quantitat $|Y_{\ell m}(\theta, \phi)|^2$ està relacionada amb probabilitat i és sempre positiva (figura 2.16).

Una dificultat addicional apareix si volem representar funcions amb $m \neq 0$. Considerem, per exemple, els tres orbitals $2p$ ($n = 2, \ell = 1, m = 0 \pm 1$). L'anomenat orbital $2p_z$ té una part angular $Y_{1,0} = (3/4\pi)^{1/2} \cos \theta$. Aquesta funció presenta un màxim per a $\theta = 0$ i $\theta = \pi$ mentre que s'anul·la en $\theta = \pi/2$. La funció és positiva per damunt del plànol XY i negativa davall. Quan un orbital té aquesta propietat de canviar de signe davall/damunt d'un plànol diem que és antisimètric respecte de la reflexió en l'esmentat plànol.

Quan provem a fer un dibuix de les altres dues funcions $2p$ se'ns presenta un altre problema: les dues tenen una part imaginària: $e^{i\phi}$, i les dues presenten idèntica dependència de θ : $\Theta(\theta) = \sin \theta$. Si representem $|Y_{\ell m}(\theta, \phi)|^2$ obtenim la mateixa representació per a les dues,³⁵ una espècie de *donut* amb un forat puntual enmig (figura 2.16). És a dir, les dues funcions tenen la mateixa distribució espacial: un màxim en el plànol XY i un node al llarg de l'eix Z ($\theta = 0$). Podem donar un sentit físic a aquestes funcions: les dues són funcions pròpies de L_z amb valors propis $\pm \hbar$, respectivament. Aleshores, podem imaginar que en $Y_{1,1}$ l'electró es mou en sentit horari, mentre que en $Y_{1,-1}$ l'electró es mou en sentit contrahorari. Encara que, potser, és millor oblidar tot aquest tipus d'interpretacions forçades en les quals volem imaginar clàssicament objectes quàntics, cosa que, necessàriament, no té massa rigor.

³⁴Cal no oblidar mai que els orbitals són *simplement* funcions matemàtiques. Una funció matemàtica admet més d'una possible representació. Potser valga la pena que el lector consulte McDermott i Henderson [12] on es representen els harmònics esfèrics en coordenades cartesianes. De seguida veiem que els grafos resultants no s'assemblen gens a les formes *populars* (esfera, margarida amb dos lòbuls, amb quatre lòbuls, etc.) d'aquestes funcions.

³⁵Noteu que $e^{i\phi} e^{-i\phi} = 1$.

Una propietat de les funcions d'ona degenerades (com el parell discutit adés ($Y_{1,1}$, $Y_{1,-1}$)) és que qualsevol de les seues combinacions lineals és també una funció pròpia amb la mateixa energia que les originals. Podríem construir dues funcions reals a partir de les dues complexes (amb la mateixa energia que aquestes) mitjançant una suma i una resta de les funcions complexes. Aquesta operació condueix a funcions, que anomenem p_x i p_y , amb direccionalitat espacial i la mateixa "forma" que la funció $2p_z$:

$$2p_x = -\frac{1}{\sqrt{2}}\mathcal{R}_{2,1}(r) [Y_{1,1} - Y_{1,-1}] = A\mathcal{R}_{2,1}(r) \sin \theta \cos \phi$$

$$2p_y = \frac{i}{\sqrt{2}}\mathcal{R}_{2,1}(r) [Y_{1,1} + Y_{1,-1}] = A\mathcal{R}_{2,1}(r) \sin \theta \sin \phi$$

on A és un factor de normalització i les funcions $Y_{1,\pm 1}$ estan definides d'acord amb la fase de Condon-Shortley: $Y_{1,\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi}$.

Les noves funcions p_x i p_y presenten un màxim al llarg dels eixos X i Y , respectivament (figura 2.16). Aquest motiu justifica la tria de les seues etiquetes x i y .

Consideracions similars ens fan distingir entre els orbitals complexos no direccionals ($3d_{\pm 1}$, $3d_{\pm 2}$) i els corresponents *partenaires* reals ($3d_{xy}$, $3d_{xz}$, $3d_{yz}$, $3d_{x^2-y^2}$). Noteu que l'orbital $3d_0$ és real. És irrellevant anomenar-lo $3d_0$ o $3d_{z^2}$ (de la mateixa manera que era irrellevant anomenar $2p_0$ o $2p_z$ l'orbital que presentava una part angular $Y_{1,0} = (3/4\pi)^{1/2} \cos \theta$).

Exercicis

1. Calculeu les mitjanes $\langle x \rangle$ i $\langle r \rangle$ d'un electró en l'orbital 1s de l'àtom d'hidrogen. Proporcioneu una explicació que harmonitze els resultats que heu obtingut. Recordeu que les corresponents parts radials i angulars normalitzades corresponents a l'orbital 1s són, en a.u., $R_{10}(r) = 2e^{-r}$ i $Y_{00} = (2\sqrt{\pi})^{-1}$.
2. La part radial d'un orbital 1s hidrogenoide en un àtom de número atòmic Z és l'exponencial $R_{10}(r) = 2(Z^3/a_o^3)^{1/2} \exp(-Zr/a_o)$. Construïu la funció de distribució radial i trobeu una expressió per a la distància des del nucli més probable que es trobarà l'electró. Quin és el valor en el cas que el nucli de l'hidrogenoide siga: (a) d'heli, (b) de fluor?

3. Calculeu la probabilitat de trobar l'electró en un orbital $1s$ (part radial) fora de la primera òrbita de Bohr (a_o). Vegeu la funció en el problema anterior. Recordeu que $Y_{00} = (2\sqrt{\pi})^{-1}$.
4. Quin és el *punt* més probable en què es trobarà un electró que ocupa un orbital $2p_z$ de l'àtom d'hidrogen ($\Psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}(\frac{Z}{a_o})^5/2 r e^{-(Zr)/(2a_o)} \cos \theta$). Calculeu també el radi més probable.
5. Plantegeu i discutiu el problema de l'àtom d'hidrògen en un món bidimensional.³⁶

2.10 Espinorbitals

Hem anomenat orbitals les funcions pròpies de l'hamiltonià *no relativista* de l'àtom d'hidrogen, $\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{r}$. Aquestes són funcions de les coordenades espacials (r, θ, ϕ). Hem discutit, però, l'experiment de Stern i Gerlach i l'altra casuística relacionada amb la variable d'espín. La funció d'ona de l'hidrogen, a més a més de les coordenades espacials, *cal* que tinga la variable espín. Aquesta variable no té correspondència clàssica, per la qual cosa simplement l'anomenarem σ , sense tenir més informació sobre cap possible imatge clàssica. De la mateixa manera, no tenim informació (ni ens fa falta) sobre la fórmula de \widehat{S}^2 i \widehat{S}_z . Únicament sabem allò que necessitem: els únics autovalors possibles de \widehat{S}_z per a un electró són $\pm\hbar/2$ i l'únic autovalor possible de \widehat{S}^2 és $\frac{1}{2}(\frac{1}{2} + 1)\hbar^2 = \frac{3}{4}\hbar^2$.

Anomenem $\alpha(\sigma)$ a aquella funció d'espín (l'expressió de la qual desconeixem, però tampoc ens fa falta conèixer-la) pròpia de \widehat{S}^2 i \widehat{S}_z amb autovalor de \widehat{S}_z positiu, i $\beta(\sigma)$ a la corresponent amb autovalor negatiu.

³⁶L'Hamiltonià del sistema és

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right) - \frac{\hbar^2}{2mr^2}\widehat{L}_z^2 + V(r)$$

L'equació d'autovalors és de variables separables. La separació de variables condueix, com en el cas de la partícula lliure confinada dins d'un disc, a una equació radial i una equació angular, la qual és idèntica a la que trobarem en el moviment sobre un anell. Com en el cas del disc, l'equació radial inclou el número quàntic m i no és immediata de resoldre. Va més enllà dels nostres objectius entrar en més detalls. Indicarem però que els autovalors d'energia depenen d'un número quàntic n i que les autofuncions depenen d'aquest n i també del número quàntic m associat a la rotació. Per això, com en el cas de l'hidrogen 3D, podem trobar estats degenerats. Per a més detalls sobre aquest problema vegeu: B. Zaslav and M.E. Zandler, *Am. J. Phys.* 25 (1967) 1118.

Dit açò, ens preguntem: quina és la funció d'ona de l'hidrogen descrit per un Hamiltonià no relativista? La funció d'ona **no** és un orbital. La funció d'ona ha de ser funció de *totes* les coordenades de l'electró: $\Psi(r, \sigma)$. L'Hamiltonià no relativista és funció únicament de les coordenades espacials. Escrivim:

$$\hat{\mathcal{H}}(r)\Psi(r, \sigma) = E\Psi(r, \sigma)$$

L'equació admet, òbviament, la separació de variables: $\Psi(r, \sigma) = \psi(r)\eta(\sigma)$. Addicionalment ha de succeir que:

$$\hat{\mathcal{H}}(r)\psi(r) = E\psi(r)$$

$$\widehat{S^2}\eta(\sigma) = \frac{3}{4}\hbar^2\eta(\sigma)$$

$$\hat{S}_z\eta(\sigma) = \pm\frac{\hbar}{2}\eta(\sigma)$$

Aleshores $\psi(r)$ és un orbital i $\eta(\sigma)$ és una de les dues funcions pròpies d'espín (α o β). Anomenem *espinorbital* a la funció $\Psi(r, \sigma)$. Com que *habitualment* treballarem amb Hamiltonians que no presenten termes magnètics, *habitualment* els nostres espinorbitals tindran la forma $\psi(r)\alpha(\sigma)$ o $\psi(r)\beta(\sigma)$.

Vull remarcar, finalment, les condicions d'ortonormalitat de les funcions $\alpha(\sigma)$ i $\beta(\sigma)$ derivades del fet de ser funcions pròpies d'un mateix operador i presentar valors propis diferents: $\langle\alpha|\alpha\rangle=\langle\beta|\beta\rangle=1$, $\langle\alpha|\beta\rangle=0$.

Exercicis

1. Considereu la fórmula de l'energia de la partícula en un anell. Substituiu el moment d'inèrcia en termes del radi de l'anell i aquest radi en termes de la longitud de l'anell. Compareu el resultat amb el de l'energia de la partícula en una caixa.
2. Considereu les energies $E = \hbar^2\pi^2n^2/2mL^2$ que pot assolir una partícula confinada en una caixa de longitud L . Imagineu que triem caixes de longituds peculiars. Triem, per exemple, L en funció de l'energia. Considerem tres casos (a) L constant (b) L de manera que $E = kL^2/2$ i (c) L de manera que $E = -1/L$. Substituiu L en funció de l'energia, indiqueu quines energies estarien permeses en cada cas i compareu els resultats amb els coneguts espectres d'energia de la caixa, oscil·lador i àtom d'hidrogen, que mostrem en la figura 2.24.

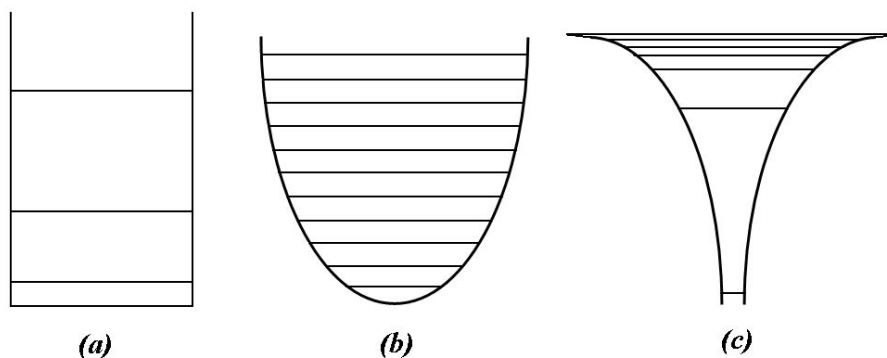


Figura 2.24: Espectre d'energia de (a) caixa (b) oscil·lador i (c) àtom d'hidrogen.

Solució:

$$(a) E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2.$$

$$(b) E^2 = \frac{k}{2} \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} n^2 = \frac{1}{4} \hbar^2 \omega^2 n^2 \rightarrow E = \frac{1}{2} \hbar \omega n, \text{ on hem definit } \omega^2 = k/m.$$

$$(c) -\frac{1}{E} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} n^2 \rightarrow E = -\frac{2m}{\hbar^2 \pi^2} \frac{1}{n^2}$$

Els resultats ens permeten interpretar qualitativament la diferent estructura de l'espectre d'energia dels problemes model d'oscil·lador i àtom d'hidrogen estudiats en aquest capítol, considerant que els potencials d'un i altre poden ser vistos com caixes que canvien la longitud a mesura que creix l'energia. En altres paraules, els confinaments d'oscil·lador i àtom d'hidrogen no són iguals per a tots els estats, sinó que confinen menys els estats d'energia més gran. Podem dir que obtenim diferent espectre d'energies per als diferents perfils de confinament.

Bibliografia

- [1] Alonso M. i Finn E.J. *Física*, Vol. 2, *Campos y Ondas*: Wilmington, Delaware, EUA, Addison-Wesley iberoamericana, 1987.
- [2] Atkins P.W., *Molecular Quantum Mechanics*. Oxford University Press, 1983.
- [3] Das R. i Sannigrahi A.B. The factorization method and its applications in quantum chemistry, *J. Chem. Educat.*, 1981, 58:383.
- [4] Dirac P.A.M. *Principios de Mecánica Cuántica*. Barcelona: Ariel, 1967.
- [5] Fitts D.D. *Principles of Quantum Mechanics: as Applied to Chemistry and Chemical Physics*. Cambridge: Cambridge University Press, 2002.
- [6] Hameka H.F. *Quantum Mechanics: a Conceptual Approach*. New Jersey: Wiley-Interscience, 2004.
- [7] Harris R. A. i Strauss H.L. Paradoxes from the Uncertainty Principle, *J. Chem. Educat.*, 1978, 55:374.
- [8] Infeld I. i Hull T.E. The factorization method, *Rev. Mod. Phys.*, 23:21, 1951.
- [9] Jordan T. F. *Am. J. Phys.* 69:1082 (2001).
- [10] Kjaergaard H.G. i Mortensen O.S. The quantum mechanical hamiltonian in curvilinear coordinates: A simple derivation, *Am. J. Phys.*, 58:344,1990.
- [11] Levine I.N. *Química Cuántica*, AC, Madrid, 1977.
- [12] McDermott T. i Henderson G., Spherical harmonics in cartesian frame, *J. Chem. Educat.*, 11:915, 1990.
- [13] Carruthers P. i Martin-Nieto M., Phase and Angle Variables in Quantum Mechanics, *Rev. Mod. Phys.* 40:411, 1968.
- [14] Messiah A. *Mecánica Cuántica*. Madrid: Tecnos, 1973.
- [15] Johnson Ch. S. i Pedersen L. G. *Problems and solutions in Quantum Chemistry and Physics*. New York: Dover, 1986.
- [16] Pilar F.L. *Elementary Quantum Chemistry*. New York: McGraw-Hill, 1968.
- [17] Schrödinger E. *Proc. Roy. Irish Acad.*, 46A:9, 1940.

Capítol 3

Introducció als sistemes polieletrònics i als mètodes aproximats

3.1 L'equació de Schrödinger per a un sistema polieletrònic

Considerarem el sistema polieletrònic més simple de tots, l'àtom d'heli. Els estats estacionaris d'aquest sistema, d'acord amb la teoria quàntica, estan descrits per les solucions de l'equació d'autovalors de l'Hamiltonià:

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi = E\Psi \quad (3.1)$$

on $\Psi = \Psi(\tau_1, \tau_2)$ és la funció d'ona, que depèn de les variables espín-espacials dels electrons $\tau_i = (r_i, \sigma_i)$, i $\hat{\mathcal{H}}$ l'Hamiltonià, el qual, rebutjant termes relativistes i considerant únicament interaccions electrostàtiques, podem escriure (en unitats atòmiques¹), de la forma:

¹Les unitats atòmiques són:

- unitat atòmica de massa: la massa en repòs de l'electró $m_e = 9.109354 \cdot 10^{-31}$ kg.
- unitat atòmica de longitud: el radi de la primera òrbita de Bohr $a_0 = 0.52917 \cdot 10^{-10}$ m.
- unitat atòmica de càrrega: la de l'electró $e = 1.602189 \cdot 10^{-19}$ C.
- unitat atòmica d'energia: $1 \text{ a.u.} = 4.359814 \cdot 10^{-18}$ J.
- unitat atòmica de temps: definit com el temps que li costa a un electró de recórrer 1 a.u. de longitud en la primera òrbita de Bohr, $a_0\hbar/e^2 \approx 2.42 \cdot 10^{-17}$ s.

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \quad (3.2)$$

on Z és la càrrega nuclear, ∇_i^2 l'operador laplaciana que deriva respecte a les coordenades (x_i, y_i, z_i) de l'electró i , r_i és la distància entre el nucli i l'electró i . Finalment, r_{12} és la distància interelectrònica.

La principal dificultat per a resoldre l'equació (3.1) deriva de la presència del terme:

$$\hat{V}(1, 2) = \frac{1}{r_{12}} \quad (3.3)$$

el qual representa la repulsió mútua interelectrònica. Cal dir que aquesta repulsió esdevé infinita si $r_{12} = 0$. Què vol dir açò? Que la presència d'aquest terme a l'Hamiltoniana impedeix un apropament excessiu dels electrons. Vol dir que els moviments dels electrons no són independents i que les posicions espacials d'aquests estan, doncs, *correlacionades*. En altres paraules, anomenem $P(\tau_1, \tau_2) = |\Psi(\tau_1, \tau_2)|^2$ la probabilitat de trobar simultàniament l'electró 1 en una posició entre τ_1 i $\tau_1 + d\tau_1$, i l'electró 2 en una posició entre τ_2 i $\tau_2 + d\tau_2$, aleshores concloem que $P(\tau_1, \tau_2)$ ha de ser zero si $r_1 = r_2$. Diem que cada electró està envoltat per un *forat de Coulomb*.

L'existència del forat de Coulomb evidencia que no podem escriure, de manera exacta, la funció d'ona d'un sistema polieletrònic com un producte de funcions monoelectròniques. Per al cas de l'heli considerat, la següent igualtat és *impossible*:

$$\Psi(\tau_1, \tau_2) = \phi_1(\tau_1) \phi_2(\tau_2) \quad (3.4)$$

perquè aquest tipus de funció dóna lloc a probabilitats $P(\tau_1, \tau_2)$ no nul·les quan $r_1 = r_2$.

Si aquesta separació de variables no és possible, l'equació diferencial (3.1) no pot ser resolta de manera exacta. En altres paraules, la teoria quàntica no dóna resposta exacta a cap problema de partícules interactuants (àtoms, molècules, etc.).²

Des d'un punt de vista pràctic, utilitzar unitats atòmiques (a.u.) en expressions mecanoquàntiques equival a fer $e = \hbar = m_e = 1$. Per exemple, $-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$ passa a ser $-\frac{1}{2}\nabla^2$.

²Caldria no decebre's massa. Val a dir que la mecànica clàssica no pot resoldre el problema de tres cossos. Afortunadament, hi ha les solucions aproximades que, de vegades, poden superar fins i tot la precisió de la mesura experimental.

3.2 El model de partícules independents

Potser l'alternativa més òbvia que podem seguir, a la vista de la impossibilitat de resoldre l'equació (3.1) (impossibilitat que deriva de la presència del terme $1/r_{12}$ en l'Hamiltonià) consisteix a eliminar aquest terme de (3.2) i resoldre, doncs, l'equació (3.1) de manera exacta. És clar que, a la vista de la discussió desenvolupada a la secció anterior, les expectatives d'obtenir bons resultats són escasses. No obstant això, estudiarem aquesta possibilitat i veurem que uns petits refinaments addicionals donen lloc a resultats molt més satisfactoris.

Si assumim $\hat{V}(12) = 0$, podem reescriure l'Hamiltonià (3.2) en la forma:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{h}(1) + \hat{h}(2) \quad (3.5)$$

amb

$$\hat{h}(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \quad (3.6)$$

L'Hamiltonià (3.5) és suma d'Hamiltonians independents (3.6). L'Hamiltonià monoelèctric (3.6) representa un àtom hidrogenoide, àtom del qual coneixem la solució exacta (vegeu capítol 2). Anomenem $\phi_i(n_i, l_i, m_i)$ els orbitals o autofuncions de (3.6), i $\epsilon_i^o(n_i)$ els autovalors associats. Com és habitual, n_i, l_i, m_i són els nombres quàntics principal, azimutal i magnètic que, conjuntament, defineixen l'orbital ϕ_i .

Doncs bé, si $\phi_i(r_1)$ i $\phi_j(r_2)$ són dos autovectors de (3.6) amb energies orbitals associades $\epsilon_i^o, \epsilon_j^o$, demostrarem tot seguit que $\Psi(r_1, r_2) = \phi_i(r_1)\phi_j(r_2)$ i $E = \epsilon_i^o + \epsilon_j^o$ són, respectivament, autovector i autovalor de l'Hamiltonià *many body* (3.5). En efecte:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} \phi_i(r_1) \phi_j(r_2) &= \hat{h}(r_1) \phi_i(r_1) \phi_j(r_2) + \hat{h}(r_2) \phi_i(r_1) \phi_j(r_2) \\ &= \phi_j(r_2) \hat{h}(r_1) \phi_i(r_1) + \phi_i(r_1) \hat{h}(r_2) \phi_j(r_2) \\ &= (\epsilon_i^o + \epsilon_j^o) \phi_i(r_1) \phi_j(r_2) \end{aligned} \quad (3.7)$$

Calcularem, amb aquest model, l'energia fonamental de l'heli. A la vista de l'equació (3.7), l'energia més baixa que podem obtenir és $\epsilon_1^o + \epsilon_1^o$. L'energia exacta orbital d'un hidrogenoide pot ser proporcionada fins i tot pel model simple de Bohr:

$$\epsilon_n^o = -\frac{Z^2 e^2}{2 n^2 a_0} = -\frac{Z^2}{2} \frac{1}{n^2} a.u. \quad (3.8)$$

Aleshores, l'energia aproximada de l'àtom d'heli resulta ser: $E = 2\epsilon_1^o = -4 a.u.$. El valor experimental és, però, $-2.905 a.u.$.

Enfront de la gran discrepància de resultats, podríem argumentar que utilitzar $Z = 2$ pot resultar excessiu. El motiu és que un electró produeix un apantallament del nucli, de manera que l'altre electró *sent* l'efecte d'una *càrrega efectiva* $Z^* = Z - S < Z$, on S és la constant d'apantallament.

Si ara escrivim que $2.905 = 2\epsilon_1^o(Z^*) = (Z^*)^2$ trobem que $S = 0.30$. Desafortunadament aquesta no és una manera d'evitar el terme de repulsió $1/r_{ij}$. En efecte, assumim $S = 0.30$ i calculem l'energia d'ionització. Com que es tracta d'un problema de partícules independents, l'energia d'ionització és simplement l'energia orbital canviada de signe: $EI = -\epsilon_1^o(Z - 0.30) = 1.453 a.u.$ El valor experimental és, però, $0.9 a.u.$ Malgrat ajustar l'energia de manera exacta, el model (Z^*) rebutja la repulsió interelectrònica i dona lloc, en conseqüència, a un altíssim potencial d'ionització. Tot açò són símptomes d'incorreccions bàsiques en el model. Però aquestes incorreccions es fan encara més paleses si resolem àtoms més pesats. Independentment d'utilitzar Z o Z^* , l'ordenació d'energies orbitals que deriva de (3.8) és:

$$1s < 2s = 2p < 3s = 3p = 3d < 4s = 4p = 4d = 4f < \dots \quad (3.9)$$

Aquesta darrera equació no podria explicar ni tan sols l'ordenació periòdica dels elements.

Podríem forçar l'argumentació i assignar un apantallament diferent per a cada electró. És clar que hi ha infinites maneres de fer-ho. Quina teoria ens proporciona les pantalles S ? Faríem un ajust a les dades experimentals que volem conèixer? En tal cas, quin valor té la teoria que utilitzem?

Com que el responsable de totes aquestes discrepàncies és el terme de repulsió interelectrònica, no hi ha més remei que fer-lo intervenir d'alguna manera en el càlcul d'energies.

3.3 L'efecte del terme de repulsió

Se'ns planteja la següent disjuntiva: si rebutgem el terme de repulsió, obtenim resultats incorrectes. Si incloem la repulsió, no podem resoldre l'equació de valors propis de l'Hamiltonià. Què fem? Què fèiem en no poder calcular el valor d'una magnitud mitjançant la resolució de la seua equació d'autovalors? Per exemple, què fèiem en no poder calcular el moment lineal quan la partícula en la caixa està en estat estacionari? ... Acudíem als valor mitjans. Era tot el que podíem arribar a saber. Ara farem, doncs, una cosa similar.

Assumim l'equació (3.4) per a la funció d'ona de l'àtom d'heli (partícules independents) però considerem l'Hamiltonià complet (3.2) i calculem el valor mitjà de l'energia:³

$$\begin{aligned}\langle \hat{H} \rangle &= \left\langle \phi_1(r_1)\phi_2(r_2) \left| -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_1(r_1)\phi_2(r_2) \right\rangle \\ &= \epsilon_1^o + \epsilon_2^o + \left\langle \phi_1(r_1)\phi_2(r_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_1(r_1)\phi_2(r_2) \right\rangle\end{aligned}\tag{3.10}$$

La resolució de la integral que inclou el terme $1/r_{12}$ dóna lloc al resultat següent:⁴ $\langle \hat{H} \rangle = -Z^2 + \frac{5}{8}Z = -2.75 \text{ a.u.}$ El valor experimental havíem dit que és -2.905 a.u. La millora del resultat és més que notable.

La inclusió del terme de repulsió (a la manera que ho hem fet) dóna lloc a un resultat més interessant encara que la pròpia millora del valor quantitatiu de l'energia: aquesta inclusió permet retenir el model de partícules independents, però amb una ordenació d'energies orbitals que no té res a veure (afortunadament) amb l'ordenació mostrada en (3.9). En efecte, considerem les dues configuracions electròniques següents: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d$ i $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s$. Malgrat que $\epsilon^o(3d) < \epsilon^o(4s)$, l'energia mitjana, calculada amb una fórmula similar a (3.10), per a la primera configuració electrònica, resulta major que la calculada per a la segona configuració. La realització d'una sèrie extensa de càlculs d'aquests tipus per als diversos àtoms permet l'establiment del següent *ordre empíric*:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < \dots\tag{3.11}$$

Cal aclarir que l'equació (3.11) **no** ha de ser interpretada com una ordenació d'energies orbitals. Serveix, per exemple, per a assignar la configuració $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^8$ a l'estat fonamental del níquel. No vol dir açò que $\epsilon^o(4s) < \epsilon^o(3d)$. De fet, la configuració electrònica de l'estat fonamental del Ni^{2+} (que s'obté en ionitzar doblement el níquel, arrancant-li dos electrons) és $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8$. En altres paraules, acceptant el model, veiem que han estat arrancats, precisament, els dos electrons $4s$.

³Com que \hat{H} no depèn de les variables d'espín, aquesta coordenada és irrellevant en el càlcul dels valors mitjans, i l'ometem per motius de simplicitat.

⁴Si esteu interessats en els detalls d'aquesta integració podeu acudir a Pilar [13] p. 179 ss.

Cal dir que hi ha excepcions a l'ordenació empírica (3.11), com ara el cas del coure, la configuració electrònica de l'estat fonamental del qual és $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s 3d^{10}$ en lloc de l'esperada $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9$.

3.4 Mètodes variacional i pertorbacional

A principi del capítol hem mostrat que l'equació de Schrödinger d'un sistema d'electrons no pot separar-se, a causa de l'existència dels termes $1/r_{ij}$. En altres paraules, no podem fer cap canvi de coordenades que permeti separar l'equació de Schrödinger en un conjunt d'equacions diferencials ordinàries, la qual cosa vol dir que no podem resoldre l'esmentada equació de manera exacta. Aquesta impossibilitat ens ha menat a la recerca de mètodes capaços d'oferir-nos una solució aproximada. La sistemàtica, millor dit, l'absència de sistemàtica en l'esmentada recerca condueix a solucions de les quals no tenim cap referent al voltant del seu grau de validesa, del seu nivell d'aproximació a la solució exacta.

En la resta del capítol presentem les característiques essencials de dues metodologies generals d'obtenció de solucions aproximades. La major part de la química quàntica moderna utilitza mètodes particulars que s'emmarquen dins d'una o altra metodologia (o combinacions de totes dues). Aquestes metodologies generals són el mètode variacional (que deriva de l'anomenat *principi variacional*) i la teoria de pertorbacions. La clau de la seua potència com a mètodes aproximats radica en el fet que ens proporcionen la manera de millorar qualsevol de les solucions que proporcionen. El preu que cal pagar és un augment del temps de càlcul. Teòricament, utilitzant aquests mètodes serà possible obtenir la solució exacta com el límit asimptòtic de solucions aproximades de qualitat creixent. En la pràctica, sempre s'haurà de renunciar en algun moment a calcular més. El motiu de la renúncia és o bé que hàgem assolit bastants xifres significatives (un nivell d'exactitud suficient), o que la magnitud del càlcul que s'ha de realitzar haja crescut tant que qualsevol intent de millora siga impracticable. Desafortunadament, i malgrat la gran potència dels ordinadors moderns, el segon motiu és el que, generalment, determina el punt final d'un càlcul.

3.5 El mètode variacional

3.5.1 Estudi d'estats fonamentals

El mètode es basa en el següent teorema: *el valor mitjà de l'Hamiltonià, calculat amb una funció arbitrària Ψ (que compleix les condicions de contorn, és contínua, derivable, etc.), és una cota superior del menor autovalor de l'esmentat Hamiltonià;*

$$\xi = \frac{\langle \Phi | \hat{\mathcal{H}} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \geq E_o \quad (3.12)$$

En el cas que $\xi = E_o$, vol dir que Φ és precisament Ψ_o (autofunció d'autovalor E_o).

Per a demostrar el teorema numerem les funcions pròpies i els valors propis (desconeguts) de l'Hamiltonià $\hat{\mathcal{H}}$:

$$\begin{array}{ccccccc} \Psi_o & & \Psi_1 & & \Psi_2 & & \dots \\ E_o & \leq & E_1 & \leq & E_2 & \leq & \dots \end{array} \quad (3.13)$$

La funció aproximada Φ , que assumim normalitzada, compleix les condicions de contorn i pot, doncs, ser expandida en termes del conjunt complet $\{\Psi_i\}$:

$$\Phi = \sum_i c_i \Psi_i \quad (3.14)$$

Calculem $\langle \hat{\mathcal{H}} \rangle$:

$$\langle \Phi | \hat{\mathcal{H}} | \Phi \rangle = \sum_{ij} c_i^* c_j \langle \Psi_i | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_j \rangle = \sum_i |c_i|^2 E_i \geq \left(\sum_i |c_i|^2 \right) E_o = E_o \quad (3.15)$$

Noteu que Φ està normalitzada, per la qual cosa, $\sum_i |c_i|^2 = 1$. He assumit la normalització de Φ (cosa que sempre podem fer) per tal d'obviar el denominador de (3.12). De vegades, en l'aplicació pràctica del principi variacional, resulta còmode no imposar la condició de normalització. En tal cas, és obligat incloure el denominador de (3.12).

El principi variacional (3.12) ens proporciona un criteri per a comparar la *qualitat* de dues funcions d'ona aproximades: aquella que done lloc a un valor mitjà més baix, s'aproxima més a la solució exacta, per la qual cosa diem que és una millor aproximació a l'estat fonamental del sistema estudiat.

3.5.2 Estats excitats

Teorema: si Φ és ortogonal a la funció d'ona exacta Ψ_0 de l'estat fonamental, però excepte això i que siga físicament acceptable,⁵ Φ és totalment arbitrària, aleshores,

$$\xi = \frac{\langle \Phi | \hat{\mathcal{H}} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \geq E_1 \quad (3.16)$$

on E_1 és l'energia exacta del primer estat excitat.

La demostració d'aquest teorema, que segueix les mateixes pautes que la demostració de (3.12), es deixa com a exercici al lector. Teoremes similars per a $E_2, E_3 \dots$ poden també formular-se i demostrar-se de manera semblant. Cal dir, però, que els teoremes sobre estats excitats són menys útils que el teorema (3.12). El motiu és que les funcions exactes (amb les quals ser ortogonals) rarament estan disponibles, ni tan sols per a l'estat fonamental. Una última precisió: el teorema (3.12) no sols aplica a l'estat fonamental, aplica a l'estat més baix de cada simetria.⁶

Exercicis

1. Assumiu la funció aproximada de l'estat fonamental de l'àtom d'hidrogen $\Phi = Ne^{-kr}$. Calculeu el valor òptim de k .

Ajuda: Calculeu en primer lloc la constant de normalització N en funció de k . Calculeu el valor de k que fa mínim $\langle \Phi | \hat{\mathcal{H}} | \Phi \rangle$ per derivació respecte de k i igualació a zero. En aquest càlcul, utilitzeu l'operador energia cinètica en coordenades esfèriques. En particular, només cal considerar la part radial, $\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right)$.

Sol. $k = m/\hbar^2$.

⁵És a dir, que compleix les condicions de contorn, és contínua, derivable, etc.

⁶Imaginem que un Hamiltonià té dos tipus de funcions pròpies: parelles ($x^2, x^4 \dots$ són exemples de funcions parelles) i imparelles o senars ($x, x^3 \dots$ són exemples de funcions senars). El producte de qualsevol funció parella per qualsevol funció senar és una funció senar. La integració a tot l'espai d'una funció senar és zero. Ara imaginem que l'estat fonamental és parell i que estem interessats a aproximar l'estat senar d'energia més baixa. Qualsevol funció senar integra a zero amb l'estat fonamental. Aleshores, la condició d'ortonormalitat amb l'estat fonamental està implícitament satisfeta, motiu que fa, en aquest cas, els teoremes (3.12) i (3.16) equivalents en la pràctica. En altres paraules, podem utilitzar (3.12), sense més restriccions, a l'hora de trobar aproximacions a l'estat d'energia més baixa de cada simetria.

3.5.3 Mètode de les variacions lineals

Aquest és el procediment variacional més utilitzat en química quàntica. El motiu és que en química quàntica és molt freqüent que una funció Ψ siga aproximada en forma de combinació lineal d'un conjunt $\{\phi_i\}$ de funcions linealment independents:⁷

$$\Phi = \sum_{i=1}^N c_i \phi_i \quad (3.17)$$

Escrivim el valor mitjà de l'Hamiltonià:

$$E_o \leq \frac{\sum_{ij} c_i^* c_j \langle \phi_i | \hat{\mathcal{H}} | \phi_j \rangle}{\sum_{ij} c_i^* c_j \langle \phi_i | \phi_j \rangle} = \xi \quad (3.18)$$

Per tal de presentar una formulació general, permetem que les funcions de base no siguen ortogonals. Anomenem S_{ij} el seu producte escalar, $S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle$. Anomenem H_{ij} la integral $\langle \phi_i | \hat{\mathcal{H}} | \phi_j \rangle$. Calculem els valors dels coeficients que fan ξ mínim:

$$\frac{\partial \xi}{\partial c_k^*} = \frac{\sum_j \{c_j H_{kj} - c_j S_{kj} \xi\}}{\left[\sum_{ij} c_i^* c_j S_{ij} \right]^2} = 0, \quad \forall k \quad (3.19)$$

$$\sum_j c_j (H_{kj} - \xi S_{kj}) = 0, \quad \forall k \quad (3.20)$$

Aleshores,

$$\mathbf{HC} = \xi \mathbf{SC} \quad (3.21)$$

$$\det|\mathbf{H} - \xi \mathbf{S}| = 0 \quad (3.22)$$

Vull remarcar que l'equació (3.21) a què hem arribat (o, el que és equivalent, l'equació (3.22)) no és altra cosa que la representació matricial de l'equació de valors propis de l'Hamiltonià. A la subsecció següent trobarem de nou l'equació (3.21) des d'un punt de vista (no variacional) completament distint.

⁷Crec que el motiu obsessiu de la química quàntica per *linealitzar* els problemes rau en el fet que la implementació computacional de problemes linealitzats és la implementació més senzilla possible.

Projecció d'operadors diferencials en espais de funcions de dimensió finita

En general, un operador diferencial $\hat{\mathcal{H}}$ presenta una col·lecció infinita de funcions pròpies. Tractar col·lectius infinits escapa a les possibilitats de l'ordinador més potent imaginable. Per una altra banda, sabem que no podem obtenir solucions exactes dels Hamiltonians polieletrònics i que, per tant, cerquem solucions aproximades. *Aproximem les solucions de l'Hamiltonià exacte amb les solucions exactes d'un Hamiltonià aproximat.* La química quàntica tria, com a Hamiltonià aproximat per excel·lència, la *projecció* de l'Hamiltonià exacte sobre un espai finitodimensional de funcions físicament acceptables i arbitràriament elegides. Aquest espai finitodimensional de funcions es tria tractant *d'aproximar*, en la mesura que siga possible, l'espai finitodimensional que generarien les autofuncions de menor energia de l'Hamiltonià exacte. Aclarim ara el concepte de *projecció de l'operador*.

Imaginem que $\hat{\mathcal{H}}$ és l'operador diferencial exacte i $\{\phi_i\}_{i=1}^N$ un conjunt de funcions (en principi no ortogonals, és a dir, amb una mètrica $S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle$). Per projecció de $\hat{\mathcal{H}}$ sobre $\{\phi_i\}_{i=1}^N$ entenem la construcció d'una matriu d'elements:

$$\mathbf{H}_{ij} = \langle \phi_i | \hat{\mathcal{H}} | \phi_j \rangle \quad (3.23)$$

Com que $\hat{\mathcal{H}}$ és hermític, \mathbf{H} és una matriu hermítica. Sabem que totes les matrius hermítiques són diagonalitzables i per obtenir el autovalors i autovectors aproximats de $\hat{\mathcal{H}}$ procedirem a trobar els autovalors i autovectors exactes de la matriu \mathbf{H} . Atès que la base utilitzada no és ortogonal, l'equació matricial d'autovalors ha d'incloure la mètrica:

$$\mathbf{H} \mathbf{C} = E \mathbf{S} \mathbf{C} \quad (3.24)$$

Aquest resultat és idèntic a (3.21), per això concloem que resoldre l'equació de Schrödinger *projectada* sobre un espai finitodimensional de funcions (cosa que sempre és factible fer) té sentit variacional. És a dir, equival a trobar les millors aproximacions possibles a les solucions exactes *dins de l'espai model utilitzat*.

Teorema de McDonald

El lector podria pensar que en càlcul de variacions lineals únicament l'autovalor més baix té sentit variacional. Però no és (afortunadament) així. L'anomenat

teorema de McDonald estèn el caràcter variacional a *totes* les solucions trobades amb el mètode de *les variacions lineals*.

Teorema: *cada autovalor d'un Hamiltonià projectat sobre un espai finitodimensional de funcions és una cota superior de les seues energies exactes*[12].

La demostració la podeu trobar en la referència [12] i està basada en propietats generals de les matrius i els determinants. No entrarem en els detalls, sols indicarem que donat un operador \hat{H} i una base de $(n - 1)$ funcions, hom pot trobar un total de $(n - 1)$ autovalors $E_i^{(n-1)}$. Si tot seguit, en allargar la base amb una altra funció que no siga combinació lineal de les anteriors, trobarem n autovalors E_i^n . Doncs bé, succeeix que si triem qualsevol autovalor $E_i^{(n-1)}$ és sempre possible trobar-ne dos E_i^n i E_{i+1}^n de manera que:

$$E_i^n < E_i^{(n-1)} < E_{i+1}^n \quad (3.25)$$

Per extensió de l'anàlisi a una base infinita concloem que el j -èsim valor propi d'una matriu $(n \times n)$ és una cota superior de la j -èsima energia exacta. El següent gràfic permet visualitzar com es distribueixen els autovalors a mesura que fem créixer la base:

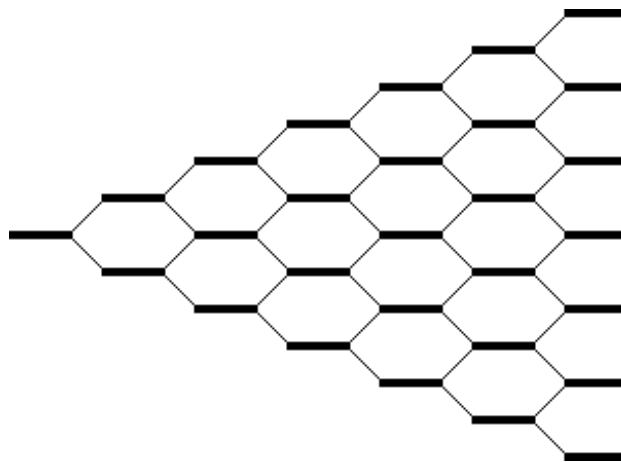


Figura 3.1: Interpretació gràfica del teorema de McDonald.

Exercicis

1. Utilitzeu el mètode de multiplicadors indeterminats de Lagrange per deduir el mètode de les variacions lineals. Amb aquesta finalitat considereu la funció (3.17) i calculeu $\xi = \langle \Phi | \hat{\mathcal{H}} | \Phi \rangle$ sota la restricció $\langle \Phi | \Phi \rangle = 1$. És

a dir, construïu el funcional $F = \langle \Phi | \hat{\mathcal{H}} | \Phi \rangle - \lambda (\langle \Phi | \Phi \rangle - 1)$. Substituiu Φ segons indica l'equació (3.17) i opereu. Aleshores, deriveu F respecte c_i , $i = 1, 2, \dots$ i obtindreu que $\mathbf{HC} = \lambda \mathbf{SC}$. Recordeu que $\langle \Phi | \Phi \rangle = 1$, multipliqueu l'equació d'autovalors per l'esquerra per \mathbf{C}^\dagger i demostrareu que $\lambda = \xi$, amb la qual cosa heu demostrat l'equació (3.21).

2. (a) Considereu la funció variacional $\Phi = \sqrt{\frac{a^5}{3\pi}} r e^{-ar}$, on a és el paràmetre a optimitzar. Apliqueu el principi variacional per al cas de l'àtom d'hidrogen i trobeu el valor òptim $a = 3/2$ i l'energia òptima $-3/8 a.u.$
 (b) La funció $1s$ és $\psi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r}$. El solapament $\langle \psi | \Phi \rangle = \int_0^\infty \psi^* \Phi r^2 dr = 0.9975$, cosa que evidencia que Φ conté majoritàriament la funció $1s$. Demostreu que Φ ha de contenir contribucions de funcions del continu, i.e. funcions corresponents a hidrogen ionitzat amb energia positiva.
 Ajuda: Escriviu Φ en termes de les funcions pròpies normalitzades de l'hidrogen, $\Phi = \sum c_i \psi_i$ i tingueu en compte que l'energia $\xi = \sum c_i^2 E_i$.
3. Si ε_1 és l'autovalor més baix de l'operador \hat{H} i ε_2 el segon més baix, demostreu que $\langle \Phi | \hat{H}^2 | \Phi \rangle \geq (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle - \varepsilon_1 \varepsilon_2 \langle \Phi | \Phi \rangle$, on Φ és una funció qualsevol que compleix condicions frontera.
 Ajuda: Escriviu Φ en termes de la base ortonormal $\{\psi_i\}$ de funcions pròpies de \hat{H} , $\Phi = \sum c_i \psi_i$. Calculeu separatament $\langle \Phi | \hat{H}^2 | \Phi \rangle$, $\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle$ i $\langle \Phi | \Phi \rangle$, substituiu i agrupeu els termes per a cada i .

3.6 Aplicacions del mètode variacional

3.6.1 El mètode autoconsistent de Hartree-Fock

En essència, el mètode de Hartree-Fock pretén obtenir una solució aproximada de l'Hamiltonià polieletrònic (la solució exacta del qual és inassolible) de manera que la funció d'ona siga del tipus de partícules independents, sense rebutjar, però, el terme de repulsió en el procés d'obtenció d'aquesta funció d'ona. El mètode de Hartree-Fock incorpora, a més a més, el principi de Pauli i, per tant, imposa l'antisimetria en aquesta funció d'ona.⁸ Aleshores, en lloc d'una típica funció d'ona producte de funcions monoelectròniques, postula una funció d'ona en forma de producte antisimètric de funcions monoelectròniques.

⁸Al capítol següent introduïrem del principi de Pauli i la necessitat de descriure els sistemes d'electrons mitjançant funcions antisimètriques.

Diem que una funció és antisimètrica si en intercanviar les coordenades de dos electrons, la funció canvia de signe. Per exemple, la funció

$$\Psi(\tau_1, \tau_2) = (\phi_1(\tau_1) \phi_2(\tau_2) - \phi_1(\tau_2) \phi_2(\tau_1)) / \sqrt{2} \quad (3.26)$$

és antisimètrica. Una manera sistemàtica d'obtenir la part antisimètrica d'un producte d'orbitals, consisteix a construir els anomenats *determinants de Slater*. Per exemple, la part antisimètrica $\hat{\mathcal{A}}$ de $\phi_1(\tau_1) \phi_2(\tau_2) \phi_3(\tau_3)$ és el determinant:

$$\hat{\mathcal{A}}[\phi_1(\tau_1) \phi_2(\tau_2) \phi_3(\tau_3)] = \begin{vmatrix} \phi_1(\tau_1) & \phi_1(\tau_2) & \phi_1(\tau_3) \\ \phi_2(\tau_1) & \phi_2(\tau_2) & \phi_2(\tau_3) \\ \phi_3(\tau_1) & \phi_3(\tau_2) & \phi_3(\tau_3) \end{vmatrix} \quad (3.27)$$

Les propietats de la funció determinant asseguren que qualsevol canvi $\tau_i \leftrightarrow \tau_j$ únicament altera el signe del determinant. Si, com és habitual, el determinant de Slater conté funcions monoelectròniques ortonormals, i nosaltres volem que la funció polielectrònica estiga normalitzada, caldrà multiplicar l'esmentat determinant per un factor $1/\sqrt{N!}$, on N representa el nombre d'electrons.

El mètode de Hartree-Fock pot derivar-se *variacionalment* minimitzant el valor mitjà de l'energia, si aquest valor mitjà està calculat amb una funció aproximada de tipus producte antisimètric. No entrarem en els detalls de la demostració, que pot trobar-se en les referències de final de capítol. Simplement indicarem que l'aplicació del mètode variacional condueix a una equació monoelectrònica de valors propis,

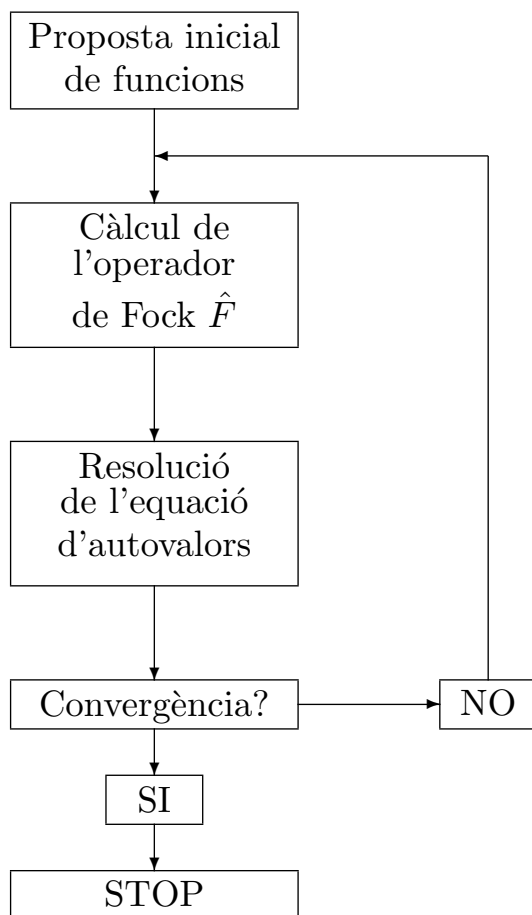
$$\hat{F} \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (3.28)$$

on \hat{F} és l'anomenat operador de Fock. La funció d'ona del sistema N -electrònic es construeix com el determinant de Slater que conté les N funcions ϕ_i associades amb els N autovalors ϵ_i més petits, mentre que l'energia, d'acord amb el principi variacional, es calcula com el valor mitjà de l'Hamiltonià polielectrònic, $\langle \Psi | \hat{\mathcal{H}} | \Psi \rangle$, calculat amb aquesta funció antisimètrica aproximada i normalitzada.

Encara que ho sembla, l'equació (3.28) no és exactament una equació d'autovalors, perquè l'operador de Fock depèn de les funcions monoelectròniques ocupades. Per això, la resolució de l'equació (3.28) és iterativa. Partim d'unes funcions monoelectròniques ortogonals ocupades de partida que no són solució de l'equació (3.28).⁹ Amb elles construïm l'operador de Fock. La resolució de

⁹Per exemple, la solució de partícules independents.

la corresponent equació d'autovalors ens genera unes noves funcions ortogonals, amb les quals tornem a construir l'operador de Fock. Aleshores, repetim el procés fins assolir autoconsistència, tal com mostrem en el diagrama de flux:



El tipus de procés autoconsistent que cal seguir per a trobar la solució fa que aquest mètode s'anomeni SCF (de l'anglès *Self-Consistent Field*). Cal puntualitzar, abans de finalitzar l'apartat, que una transformació de la base d'orbitals ocupats que dóna lloc a una altra base també ortonormal, no canvia el determinant de Slater (funció aproximada polieletrònica) que els conté *tots*. Per tant, és l'espai generat per la base de funcions monoelectròniques ocupades, i no cap base específica en aquest espai, la que determina l'energia.

Exercicis

1. Anomenem (ϕ_1, ϕ_2) i (ψ_1, ψ_2) dues bases ortonormals del mateix espai, relacionades per la matriu de canvi de base \mathbf{M} :

$$\begin{bmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \end{bmatrix}$$

Imaginarem que les funcions monoelèctriques són reals (la generalització a funcions complexes és immediata). Els canvis de base que mantenen l'ortogonalitat són rotacions $\begin{bmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix}$ o, en general, qualsevol transformació ortogonal. Les transformacions ortogonals presenten determinants iguals a ± 1 . A partir de l'equació del canvi de base comproveu que podem escriure que:

$$\begin{bmatrix} \psi_1(\tau_1) & \psi_1(\tau_2) \\ \psi_2(\tau_1) & \psi_2(\tau_2) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \phi_1(\tau_1) & \phi_1(\tau_2) \\ \phi_2(\tau_1) & \phi_2(\tau_2) \end{bmatrix}$$

Recordeu que si \mathbf{A} i \mathbf{B} són dues matrius quadrades, $\det(\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}) = \det \mathbf{A} \cdot \det \mathbf{B}$. Apliqueu aquesta relació juntament amb $\det \mathbf{M} = \pm 1$, i comproveu que els determinants de Slater construïts amb una base o un altra són idèntics, excepte, potser, en el signe. Finalment, atès que el determinant de Slater intervé dues vegades en el càlcul del valor mitjà de l'energia, demostreu que $\langle E \rangle$ és invariant sota una transformació ortogonal de les funcions ocupades. En el cas que les funcions siguin complexes hi ha invariància sota les transformacions unitàries.

3.6.2 El mètode Hückel

Al capítol 5, on parlarem de molècules, presentarem les bases físiques que justifiquen el mètode Hückel. Ara com ara, ens limitarem a presentar el mètode des d'un punt de vista operatiu, relacionant-lo amb el principi variacional.

El mètode Hückel apareix en la química quàntica l'any 1931[6] per a interpretar la química dels compostos insaturats. La introducció d'aquest mètode va suposar un desenvolupament espectacular de la química quàntica computacional, tot i el seu caràcter qualitatiu. En essència, el mètode fa un estudi dels electrons π d'una molècula insaturada. Cada electró π es mou per l'entorn molecular i el seu comportament és determinat per un operador Hamiltonià monoelèctric efectiu \hat{h}^{eff} . Aquest operador, l'expressió del qual no coneixem però que assumim tan complexa com calga per a fer una descripció adient del nostre sistema, és projectat sobre un espai de funcions monoelèctriques. Aquest espai està generat per un conjunt de funcions ortogonals, tantes com

nuclis pesants¹⁰ té la molècula, repartides de manera que hi ha una funció centrada en cada nucli pesant.

Ni coneixem les expressions dels orbitals, ni tampoc la de l'Hamiltonià efectiu, aleshores *aproximem* els elements de matriu \mathbf{h}_{ij} d'aquest operador fent ús de paràmetres empírics que s'ajustaran adientment. Assumim que $\langle \phi_i | \hat{h}^{eff} | \phi_i \rangle = \alpha$, on α és un dels paràmetres (si una posició està ocupada per un heteroàtom en lloc d'un àtom de carboni, aleshores $\langle \phi_i | \hat{h}^{eff} | \phi_i \rangle = \alpha' \neq \alpha$). Diem que $\langle \phi_i | \hat{h}^{eff} | \phi_j \rangle = \beta$ si hi ha enllaç entre els centres i i j (β és el segon paràmetre). Si no hi ha enllaç, aleshores assumim que $\langle \phi_i | \hat{h}^{eff} | \phi_j \rangle = 0$.

Ens n'adonem de seguida que \mathbf{h} no és diagonal. Hem demostrat en la subsecció 3.6.3 que les millors aproximacions variacionals que podem obtenir des de l'operador \mathbf{h} són els seus autovalors i autovectors. Assumim, doncs, que els autovalors de \mathbf{h} representen energies orbitals i que els autovectors de \mathbf{h} representen orbitals moleculars (MOs). Com que hem assumit implícitament un sistema de partícules efectives independents, l'energia total π -electrònica serà la suma d'energies orbitals. Finalment, acceptem el principi de Pauli (ocupació orbital màxima dos electrons).

Apliquem el mètode Hückel al cas de l'etilè, $CH_2 = CH_2$. Escrivim en primer lloc els elements de matriu de \hat{h}^{eff} : $h_{11} = h_{22} = \alpha$, $h_{12} = h_{21} = \beta$. Hem de diagonalitzar, doncs, la matriu $\begin{bmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \alpha \end{bmatrix}$. En altres paraules, hem de resoldre l'equació de valors propis de \mathbf{h} :

$$\mathbf{h}\mathbf{C} = \xi\mathbf{C} \quad (3.29)$$

Noteu que en (3.29) no incloem la mètrica \mathbf{S} perquè el mètode Hückel assumeix l'ortonormalitat dels orbitals de base.

Resoldre (3.29) vol dir igualar a zero el determinant:

$$\begin{bmatrix} \alpha - \xi & \beta \\ \beta & \alpha - \xi \end{bmatrix} = 0 \quad (3.30)$$

Des de (3.30), amb el canvi de variable $x = \frac{\alpha - \xi}{\beta}$, obtenim que $x^2 = 1$, d'on $x = \pm 1$, i $\xi = \alpha \pm \beta$. La substitució dels autovalors en (3.29) ens permet obtenir els autovectors associats, que resulten ser: $\psi_{\pm} = (\phi_1 \pm \phi_2)\sqrt{2}$. L'orbital

¹⁰Entenem per àtom pesant qualsevol àtom excepte el d'hidrogen.

molecular (MO) $\psi_+ = (\phi_1 + \phi_2)\sqrt{2}$, (o-o), està associat amb $\xi = \alpha + \beta$ i està doblement ocupat. L'orbital molecular $\psi_- = (\phi_1 - \phi_2)\sqrt{2}$, (o-•), associat amb $\xi = \alpha - \beta$, està buit.¹¹ L'energia π -electrònica és, doncs, $E_\pi = 2\alpha + 2\beta$.

Exercicis

Calculeu els orbitals moleculars π i energies Hückel:

1. del radical al·lil, CH_2CHCH_2 .
2. del butadiè.
3. del benzè.

3.7 Teoria de pertorbacions independents del temps

3.7.1 Cas no degenerat

Suposem un Hamiltonià $\hat{\mathcal{H}}$ expressable en la forma $\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}^o + \hat{\mathcal{H}}'$, on $\hat{\mathcal{H}}^o$ és un Hamiltonià del qual coneixem les funcions pròpies $\{\Psi_n^o\}$ i els valors propis $\{E_n^o\}$, i $\hat{\mathcal{H}}'$ és l'anomenat operador de pertorbació, el qual assumim petit en comparació amb $\hat{\mathcal{H}}^o$ ($\langle \hat{\mathcal{H}}^o \rangle \gg \langle \hat{\mathcal{H}}' \rangle$). Aquesta subsecció està dedicada a obtenir les solucions estacionàries Ψ_n i E_n de $\hat{\mathcal{H}}$ a partir de resultats Ψ_n^o i E_n^o , estats *no degenerats* de $\hat{\mathcal{H}}^o$. A la següent subsecció considerarem el cas d'estats degenerats.

Amb aquesta finalitat escrivim el següent Hamiltonià, que fem dependre d'un paràmetre λ :

$$\hat{\mathcal{H}}(\lambda) = \hat{\mathcal{H}}_o + \lambda \hat{\mathcal{H}}' \quad (3.31)$$

El paràmetre λ ens permet realitzar una transició contínua des del sistema no pertorbat $\hat{\mathcal{H}}(\lambda = 0) = \hat{\mathcal{H}}_o$ fins al sistema pertorbat $\hat{\mathcal{H}}(\lambda = 1) = \hat{\mathcal{H}}_o + \hat{\mathcal{H}}'$.

Els autovalors i autofuncions de $\hat{\mathcal{H}}(\lambda)$ seran també funcions de λ . Escrivim l'equació de valors propis d'aquest operador:

$$(\hat{\mathcal{H}}_o + \lambda \hat{\mathcal{H}}') \Psi(\lambda) = E(\lambda) \Psi(\lambda) \quad (3.32)$$

Desenvolupem $E_n(\lambda)$ i $\Psi_n(\lambda)$ en sèrie polinòmica (Taylor) al voltant de $\lambda = 0$:

$$E_n(\lambda) = E_n(\lambda = 0) + \left(\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} \right) \lambda + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E_n}{\partial \lambda^2} \right) \lambda^2 + \dots \quad (3.33)$$

¹¹Cal dir que els paràmetres α i β són negatius.

$$\Psi_n(\lambda) = \Psi_n(\lambda = 0) + \left(\frac{\partial \Psi_n}{\partial \lambda} \right) \lambda + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \Psi_n}{\partial \lambda^2} \right) \lambda^2 + \dots \quad (3.34)$$

Reescrivim (3.33) i (3.34) amb una nova notació:

$$E_n(\lambda) = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \quad (3.35)$$

$$\Psi_n(\lambda) = \Psi_n^{(0)} + \lambda \Psi_n^{(1)} + \lambda^2 \Psi_n^{(2)} + \dots \quad (3.36)$$

Substituïm (3.35) i (3.36) en (3.32). Agrupem els termes que tenen la mateixa potència en λ (traïem λ^p factor comú) i els igualem a zero:

$$\begin{aligned} \lambda^0 & [(\hat{\mathcal{H}}_o - E_n^{(0)}) \Psi_n^{(0)}] + \\ \lambda^1 & [(\hat{\mathcal{H}}_o - E_n^{(0)}) \Psi_n^{(1)} + (\hat{\mathcal{H}}' - E_n^{(1)}) \Psi_n^{(0)}] + \\ \lambda^2 & [(\hat{\mathcal{H}}_o - E_n^{(0)}) \Psi_n^{(2)} + (\hat{\mathcal{H}}' - E_n^{(1)}) \Psi_n^{(1)} - E_n^{(2)} \Psi_n^{(0)}] + \\ \dots & \dots \\ \lambda^p & [\dots] \dots = 0 \end{aligned}$$

Com que λ és arbitrari, cal que cada terme que multipliqui λ^p siga individualment igual a zero. De la potència zero, λ^0 , retrobem l'equació de valors propis del sistema no pertorbat:

$$\hat{\mathcal{H}}_o \Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \Psi_n^{(0)} \quad (3.38)$$

Considerem el terme λ^1 :

$$\hat{\mathcal{H}}_o \Psi_n^{(1)} - E_n^{(0)} \Psi_n^{(1)} = E_n^{(1)} \Psi_n^{(0)} - \hat{\mathcal{H}}' \Psi_n^{(0)} \quad (3.39)$$

Sempre podem assumir que $\Psi_n^{(1)}$ és ortogonal a $\Psi_n^{(0)}$, per què?¹² Multipliquem (3.39) per $\Psi_n^{(0)*}$ i integrem a tot l'espai:

$$\langle \Psi_n^{(0)} | (\hat{\mathcal{H}}_o - E_n^{(0)}) | \Psi_n^{(1)} \rangle = \langle \Psi_n^{(0)} | (E_n^{(1)} - \hat{\mathcal{H}}') | \Psi_n^{(0)} \rangle \quad (3.40)$$

Com que $\hat{\mathcal{H}}_o$ és hermític, i amb el concurs de (3.38), concloem que el membre esquerre de (3.40) és zero, amb la qual cosa, l'energia de primer ordre es calcula de la forma:

$$E_n^{(1)} = \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{\mathcal{H}}' | \Psi_n^{(0)} \rangle \quad (3.41)$$

¹²Imaginem que no ho siga, aleshores $\Psi_n^{(1)}$ podrà expressar-se de la forma: $\Psi_n^{(1)} = (\xi \Psi_n^{(0)} + \tilde{\Psi}_n^{(1)})$, on $\tilde{\Psi}_n^{(1)}$ és la part de $\Psi_n^{(1)}$ ortogonal a $\Psi_n^{(0)}$. L'equació (3.38) ens permet escriure que $(\hat{\mathcal{H}}_o - E_n^{(0)}) \Psi_n^{(1)} = (\hat{\mathcal{H}}_o - E_n^{(0)}) \tilde{\Psi}_n^{(1)}$. En altres paraules, sempre podem assumir que $\Psi_n^{(1)}$ és ortogonal a $\Psi_n^{(0)}$.

Tornem a (3.39), multipliquem per $\Psi_m^{(0)*}$ i integrem a tot l'espai:

$$\langle \Psi_m^{(0)} | (\hat{\mathcal{H}}_o - E_n^{(0)}) | \Psi_n^{(1)} \rangle = \langle \Psi_m^{(0)} | (E_n^{(1)} - \hat{\mathcal{H}}') | \Psi_n^{(0)} \rangle \quad (3.42)$$

L'hermiticitat de $\hat{\mathcal{H}}_o$, l'ortogonalitat entre $\Psi_n^{(0)}$ i $\Psi_m^{(0)}$ i l'equació (3.38) permeten escriure:

$$(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) \langle \Psi_m^{(0)} | \Psi_n^{(1)} \rangle = - \langle \Psi_m^{(0)} | \hat{\mathcal{H}}' | \Psi_n^{(0)} \rangle \quad (3.43)$$

Si escrivim $\Psi_n^{(1)}$ en termes de la base completa $\{\Psi_n^{(0)}\}$,

$$\Psi_n^{(1)} = \sum_{k \neq n} c_k^{(1)} \Psi_k^{(0)} \quad (3.44)$$

i la substituïm en (3.43), obtenim els coeficients de l'expansió:

$$c_m^{(1)} = - \frac{\langle \Psi_m^{(0)} | \hat{\mathcal{H}}' | \Psi_n^{(0)} \rangle}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})} \quad (3.45)$$

per la qual cosa,

$$\Psi_n^{(1)} = - \sum_{m \neq n} \frac{\langle \Psi_m^{(0)} | \hat{\mathcal{H}}' | \Psi_n^{(0)} \rangle}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})} \Psi_m^{(0)}. \quad (3.46)$$

Considerem el terme λ^2 :

$$(\hat{\mathcal{H}}_o - E_n^{(0)}) \Psi_n^{(2)} = E_n^{(2)} \Psi_n^{(0)} + (E_n^{(1)} - \hat{\mathcal{H}}') \Psi_n^{(1)} \quad (3.47)$$

Sempre podem assumir que $\Psi_n^{(2)}$ és ortogonal a $\Psi_n^{(0)}$ i a $\Psi_n^{(1)}$, per què?¹³ Multipliquem (3.47) per $\Psi_n^{(0)*}$ i integrem a tot l'espai:

$$\langle \Psi_n^{(0)} | (\hat{\mathcal{H}}_o - E_n^{(0)}) | \Psi_n^{(2)} \rangle = E_n^{(2)} \langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_n^{(0)} \rangle + \langle \Psi_n^{(0)} | (E_n^{(1)} - \hat{\mathcal{H}}') | \Psi_n^{(1)} \rangle \quad (3.48)$$

L'hermiticitat de $\hat{\mathcal{H}}_o$ i l'equació (3.38) asseguren la nul·litat del terme de l'esquerra de (3.48). El concurs de (3.46) i l'ortogonalitat de $\Psi_n^{(0)}$ i $\Psi_n^{(1)}$, permeten finalment escriure:

$$E_n^{(2)} = - \sum_{m \neq n} \frac{\langle \Psi_m^{(0)} | \hat{\mathcal{H}}' | \Psi_n^{(0)} \rangle \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{\mathcal{H}}' | \Psi_m^{(0)} \rangle}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})} \quad (3.49)$$

que representa el segon ordre de pertorbació, etc.

¹³Imaginem que no ho siga, aleshores $\Psi_n^{(2)} = \xi \Psi_n^{(0)} + \eta \Psi_n^{(1)} + \tilde{\Psi}_n^{(2)}$. L'equació (3.38) ens permet comprovar que $(\hat{\mathcal{H}}_o - E_n^{(0)}) \xi \Psi_n^{(0)} = 0$. El caràcter hermític de $\hat{\mathcal{H}}_o$ permet escriure que $\langle \Psi_n^{(0)} | (\hat{\mathcal{H}}_o - E_n^{(0)}) | \Psi_n^{(1)} \rangle = \langle \Psi_n^{(1)} | (\hat{\mathcal{H}}_o - E_n^{(0)}) | \Psi_n^{(0)} \rangle = 0$. Aleshores, la presència de $(\xi \Psi_n^{(0)} + \eta \Psi_n^{(1)})$ és irrellevant en el càlcul de $E_n^{(2)}$.

3.7.2 Cas degenerat

Considerem ara el cas en el qual l'enèsim autovalor de l'Hamiltonià no pertorbat estiga k-vegades degenerat. Anomenem $\{\Phi_{nk}^{(0)}, k = 1, 2, \dots, K\}$ els autovectors ortogonals degenerats. Si anomenem:

$$\Psi_n^0 = \sum_{k=1}^K c_{nk}^{(0)} \Phi_{nk}^{(0)} \quad (3.50)$$

la funció d'ordre zero a la qual tendeix Ψ_n quan minva la pertorbació fins un valor zero, tenim que, d'acord amb l'equació (3.39), dona lloc, amb (3.50), a:

$$\hat{\mathcal{H}}_0 \Psi_n^{(1)} - E_n^{(0)} \Psi_n^{(1)} = E_n^{(1)} \sum_{k=1}^K c_{nk}^{(0)} \Phi_{nk}^{(0)} - \hat{\mathcal{H}}' \sum_{k=1}^K c_{nk}^{(0)} \Phi_{nk}^{(0)} \quad (3.51)$$

Multiplicant per $\Phi_{nj}^{(0)*}$ i integrant, tenim que, amb (3.38) i l'ortogonalitat entre $\Psi_n^{(0)}$ i $\Psi_n^{(1)}$, el terme esquerre de (3.51) s'anul·la. Obtenim que:

$$\sum_{k=1}^K \langle \Phi_{nj}^{(0)} | (\hat{\mathcal{H}}' - E_n^{(1)}) | \Phi_{nk}^{(0)} \rangle c_{nk}^{(0)} = 0 \quad , \quad j = 1, 2, \dots, K \quad (3.52)$$

Si anomenem $H'_{jk} = \langle \Phi_{nj}^{(0)} | \hat{\mathcal{H}}' | \Phi_{nk}^{(0)} \rangle$, tenint en compte l'ortogonalitat, $\langle \Phi_{nj}^{(0)} | \Phi_{nk}^{(0)} \rangle = \delta_{jk}$, i l'equació (3.52), podem escriure que:

$$\sum_{k=1}^K (\hat{H}'_{jk} - \delta_{jk} E_n^{(1)}) c_{nk}^{(0)} = 0 \quad , \quad j = 1, 2, \dots, K \quad (3.53)$$

sistema homogeni d'equacions lineals, la solució del qual obtenim igualant a zero el determinant:

$$\det | \hat{H}'_{jk} - \delta_{jk} E_n^{(1)} | = 0 \quad (3.54)$$

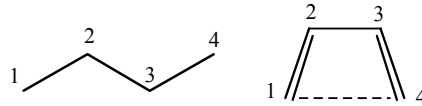
Les pertorbacions de primer ordre són precisament les solucions de (3.54). Amb les solucions de (3.54) podem tornar a (3.53) i determinar els coeficients $c_{nk}^{(0)}$, d'on determinar finalment $\Psi_n^{(0)}$. Una vegada conegut $\Psi_n^{(0)}$ i les correccions de primer ordre $E_n^{(1)}$, podem tornar sobre (3.51) per a obtenir $\Psi_n^{(1)}$. En una etapa posterior, l'equació (3.47) ens permetria obtenir les correccions de segon ordre, etc.

Exercicis

1. El terme d'interacció espín-orbital per a l'àtom d'hidrogen és $\hat{\mathcal{H}}_{S.O.} = \zeta(r) \hat{L} \cdot \hat{S}$, on $\zeta(r) = \frac{1}{2} \frac{1}{c^2} \frac{1}{r} \left(\frac{\partial V}{\partial r} \right) = \frac{1}{2} \frac{1}{c^2} \frac{1}{r^3}$. Obteniu l'equació de l'energia en termes dels nombres quàntics j, ℓ, s . (Ajuda: feu ús de funcions $|j, \ell, s\rangle$. Recordeu que $2\hat{L}\hat{S} = \hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2$).

Sol. $E(n, \ell, s, j) = E^{(0)}(n, \ell) + \frac{\eta(n, \ell)}{2} (j(j+1) - \ell(\ell+1) - s(s+1))$, amb $\eta(n, \ell) = \langle n, \ell | \zeta(r) | n, \ell \rangle$.

2. Exemple de pertorbacions no degenerades de primer ordre: assumida una integral de ressonància addicional $\beta_{14} = \beta' = \delta\beta \sin \frac{\theta}{2}$, descriuiu el comportament conformacional del butadiè, des d'una conformació *trans* ($\theta = 0$) fins a una configuració *cis* ($\theta = \pi$):



Solució:

Les matrius Hamiltonianes \mathbf{H}_0 i \mathbf{H}' per al butadiè, expressades en base atòmica, són:

$$\mathbf{H}_0 = \begin{bmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha \end{bmatrix} ; \quad \mathbf{H}' = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & \beta' \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ \beta' & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

La diagonalització de \mathbf{H}_0 ens proporciona els següents autovalors i autovectors d'ordre zero (comproveu-ho):

$$\mathbf{C}_1^{(0)} = \begin{bmatrix} 0.3718 \\ 0.6015 \\ 0.6015 \\ 0.3718 \end{bmatrix} \quad \mathbf{C}_2^{(0)} = \begin{bmatrix} 0.6015 \\ 0.3718 \\ -0.3718 \\ -0.6015 \end{bmatrix} \quad \mathbf{C}_3^{(0)} = \begin{bmatrix} 0.6015 \\ -0.3718 \\ -0.3718 \\ 0.6015 \end{bmatrix} \quad \mathbf{C}_4^{(0)} = \begin{bmatrix} 0.3718 \\ -0.6015 \\ 0.6015 \\ -0.3718 \end{bmatrix}$$

$$\epsilon_1^{(0)} = \alpha + 1.618\beta \quad \epsilon_2^{(0)} = \alpha + 0.618\beta \quad \epsilon_3^{(0)} = \alpha - 0.618\beta \quad \epsilon_4^{(0)} = \alpha - 1.618\beta$$

Els elements \tilde{H}'_{ii} de pertorbació entre estats d'ordre zero $\mathbf{C}_i^{(0)}$ seran:

$$\begin{aligned} \tilde{H}'_{ii} &= \langle \Psi_i | \hat{\mathcal{H}}' | \Psi_i \rangle = \langle \sum_k (\mathbf{C}_i^{(0)})_k \chi_k | \hat{\mathcal{H}}' | \sum_l (\mathbf{C}_i^{(0)})_l \chi_l \rangle \\ &= \sum_{kl} (\mathbf{C}_i^{(0)})_k \langle \chi_k | \hat{\mathcal{H}}' | \chi_l \rangle (\mathbf{C}_i^{(0)})_l = \sum_{kl} (\mathbf{C}_i^{(0)})_k \mathbf{H}'_{kl} (\mathbf{C}_i^{(0)})_l \\ &= \mathbf{C}_i^{(0)\dagger} \mathbf{H}' \mathbf{C}_i^{(0)} \end{aligned}$$

De seguida veiem que:

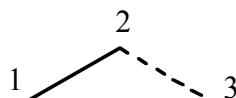
$$[a \quad b \quad c \quad d] \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & \beta' \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ \beta' & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \\ d \end{bmatrix} = 2ad\beta'$$

Per la qual cosa tenim que:

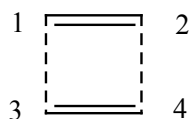
$$\begin{aligned} \epsilon_1^{(1)} &= 2 \cdot 0.3718 \cdot 0.3718 \cdot \beta' &= 0.277\beta' \\ \epsilon_2^{(1)} &= 2 \cdot 0.6015 \cdot (-0.6015) \cdot \beta' &= -0.725\beta' \\ \epsilon_3^{(1)} &= 2 \cdot 0.6015 \cdot 0.6015 \cdot \beta' &= 0.725\beta' \\ \epsilon_4^{(1)} &= 2 \cdot 0.3718 \cdot (-0.3718) \cdot \beta' &= -0.277\beta' \end{aligned}$$

L'energia π de l'estat fonamental és $E_\pi = 2\epsilon_1 + 2\epsilon_2 = 4\alpha + 4.472\beta - 0.896 \delta\beta \sin(\theta/2)$, té un mínim a $\theta = 0$ (transbutadié) i un màxim a $\theta = \pi$.

3. Exemple de pertorbacions no degenerades de segon ordre: feu una estimació de les energies orbitals del radical al·lil a partir del coneixement dels resultats per a l'etilè, i la consideració d'una integral addicional de ressonància $\beta_{23} = \beta$.



4. Exemple de pertorbacions degenerades de primer ordre: Feu una estimació dels orbitals moleculars i de les energies orbitals del ciclobutadié



a partir del coneixement dels resultats per a l'etilè, i la consideració de dues integrals addicionals de ressonància $\beta_{13} = \beta_{24} = \beta$.

Bibliografia

- [1] Atkins P.W. *Molecular Quantum Mechanics*. Oxford University Press, 1983.
- [2] Blake A.B. "Exchange stabilization and the variation of ionization energy in the p^n and d^n series". *J. Chem. Educat.*, 58:393, 1981.
- [3] Harris K.H. and Rioux F. "A Simple Hartree SCF Calculations on a one-dimensional model of the He atom". *J. Chem. Educat.*, 57:491, 1980.
- [4] Harris K.H. and Rioux F. "Rootaan's method in one-dimension". *J. Chem. Educat.*, 58:618, 1981.
- [5] Heilbronner E. and Bock H., *Das HMO-Modell und seine anwendung: grundlagen und handhabung*. Traducció anglesa (John Wiley and Sons): *The HMO Model and its Application. 1. Basis and Manipulations. 2. Problems with solutions. 3. Tables of Huckel Molecular Orbitals*. Weinhein: Verlag Chemie, 1968.
- [6] Hückel E. *Z. Physik*, 70:204, 1931.
- [7] Hückel E. *Z. Physik*, 76:628, 1932.
- [8] Hurley A.C. *Introduction to the Electron Theory of Small Molecules*, Academic Press, New York, 1976.
- [9] Lowe J. P. *Quantum Chemistry*, Academic Press, New York, 1993.
- [10] McWeeny R. *Quantum Mechanics: Methods and Basic Applications*, Pergamon Press, Oxford, 1973.
- [11] McWeeny R. *Methods of Molecular Quantum Mechanics*. Academic Press, New York, 1992.
- [12] McDonald J.K.L. *Phys. Rev.*, 43:830, 1933.
- [13] Pilar F.L. *Elementary Quantum Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 1968.
- [14] Rae A. *Quantum Mechanics*, Adam Hilger, Bristol, 1986.
- [15] Sisler H.H. *Estructura electrónica propiedades y periodicidad*, Selecciones Científicas, Madrid, 1967.
- [16] Snow R.L. and Bills J.L. A simple illustrations of the SCF-LCAO-MO method, *J. Chem. Educat.*, 52:506, 1975.

Capítol 4

Àtoms

4.1 Introducció

L'estat d'un sistema queda determinat pel valor del col·lectiu de magnituds físiques compatibles que presenta. Així, és habitual llegir frases com ara: *una partícula d'energia $E = 5J$ es mou amb un moment lineal $p = 2Kgms^{-1}$* , o referir-nos a un estat concret de l'àtom d'hidrogen especificant el trio (E, L^2, L_z) –energia, moment angular i component z d'aquest–, etc.

En parlar de magnituds físiques que presenten un valor concret per a un sistema, hi ha implícit el compliment, en aquest sistema, d'una sèrie de lleis de conservació. Diem, e.g., $E = 5J$, sense afegir res més, perquè aquest és el valor *constant* de l'energia del sistema (hi ha implícit, doncs, un principi de conservació d'energia).

Emmy Noether va establir el binomi *lleis de conservació / simetries del sistema* com maneres equivalents d'expressar un mateix fet bàsic. Tothom coneix algun cas particular d'aquest teorema general. Per exemple, sabem que un mòbil es mou per un espai homogeni a velocitat constant. Homogeneïtat implica simetria translacional. Aleshores, associem la simetria translacional amb la conservació del moment lineal. Hi ha molts altres exemples. Així, isotropia implica simetria rotacional. Amb quin conegut principi de conservació associaries la isotropia de l'espai? Una mirada al món que ens envolta ens fa descobrir la simetria en quasi qualsevol lloc, encara que un estudi més detingut ens evidencia que no hi ha cap simetria sinó de forma aproximada.¹

¹Al preàmbul dels apunts de *Teoria de grups de simetria* hi ha una discussió, amb algunes referències bibliogràfiques, al voltant de física vs. simetries exactes i aproximades.

Seguint el raonament, diem que el mateix passa amb els principis de conservació (vull dir, que els sistemes *model*, on hi ha simetries i lleis de conservació exactes, són una idealització dels sistemes *reals*, on aquestes lleis i simetries hi són, però, de manera *aproximada*). Aleshores, les constants de moviment són constants aproximades: referir-nos a l'estat (E, L^2, L_z) de l'àtom d'hidrogen és una aproximació.² Més habitual que (E, L^2, L_z) és utilitzar el trio de nombres quàntics (n, ℓ, m) per a referir-nos a aquests estats. Direm, doncs, que (n, ℓ, m) són números quàntics *aproximat*s de l'àtom d'hidrogen *real*. Diem *aproximat*s en el mateix sentit que quan parlem de simetries *aproximades* del sistema (la conceptualització pictòrica de les quals fa obvi, en aquest cas, el significat del concepte *aproximat*).

Cal dir que subjacent a tota la discussió, hi ha el motiu que l'origina: la impossibilitat de resoldre de manera exacta l'equació de Schrödinger de sistemes polieletrònics, o, el que és el mateix, la impossibilitat d'obtenir funcions d'ona exactes per a aquests sistemes.

Hem dedicat el capítol anterior a la presentació de mètodes que ens ofereixen solucions aproximades de l'equació de Schrödinger. L'obtenció de resultats aproximats per a àtoms i molècules és, "simplement", l'aplicació d'aquesta metodologia (química i física quàntica computacionals).

Ara bé, la capacitat limitada de l'intel·lecte humà fa que siga virtualment impossible *entendre* sense acudir a models simples.³ En altres paraules, acudirem a les simetries aproximades (com si foren exactes) per a fer la descripció qualitativa dels resultats aproximats que la metodologia quàntica ens ofereix. Aquest és el motiu de la inclusió d'aquest i del següent capítol en el curs.

²Els estats (E, L^2, L_z) són estats exactes d'una partícula en un camp potencial central. Si considerem, però, que la partícula és un electró, cal incloure l'espín. I, aleshores, cal incloure el terme d'interacció espín-orbital, etc. En aquest sentit, l'estat (E, L^2, L_z) és una (bona) aproximació a un estat de l'àtom d'hidrogen *real*.

³Cal aclarir el que vull dir. Ficaré un exemple: estudiem experimentalment una cinètica d'una reacció química i obtenim una taula de números (concentració vs. temps). Representem la taula i obtenim un núvol de punts en un diagrama concentració/temps. Fem un ajust que dona lloc, e.g., a una expressió analítica lineal i un coeficient de correlació, per exemple, $r = 0.99$. —Ah!, es tracta d'una cinètica de primer ordre!, diem, i, implícitament assumim tota una sèrie de característiques i propietats de l'esmentada reacció. —*La imprecisió experimental*, **afirmem**, no ens permet assolir una regressió $r = 1$. Però, aquesta afirmació no és més que una conjectura! Tant se val, fem una descripció aproximada (o model) i *entendem* els resultats.

Estructurem aquest capítol de la següent forma: assumim que l'Hamiltonià,

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_i^N \left(\frac{\hat{p}_i^2}{2m} - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (4.1)$$

on hem rebutjat el terme d'interacció espín-orbital,⁴ descriu l'àtom polieletrònic. Tot seguit estudiarem les *commutacions* d'aquest Hamiltonià. Únicament aquelles magnituds físiques, els operadors de les quals commuten amb l'Hamiltonià, poden ser conegudes simultàniament amb l'energia. I, aleshores, definir, conjuntament amb aquesta, l'estat estacionari del sistema considerat. Demostrem que els estats estacionaris de l'Hamiltonià d'un conjunt d'electrons, equació (4.1), estan descrits per funcions *antisimètriques*. Que (L, M_L, S, M_S) són bons nombres quàntics.⁵ Finalment, inclourem el terme d'interacció espín-orbital i estudiarem els desdoblaments d'estats que se'n deriven d'aquesta inclusió.

4.2 Commutacions de l'Hamiltonià d'un àtom polieletrònic

4.2.1 Commutació $[\hat{\mathcal{H}}, \hat{P}_{kl}]$

Si les partícules d'un sistema són indistingibles, l'operador Hamiltonià ha de quedar inalterat si intercanviem les coordenades de la partícula k i la partícula l . Si anomenem \hat{P}_{kl} el corresponent operador de permutació, el que diem és que $\hat{P}_{kl}\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}$. Ara bé, hem dit en més d'una ocasió que no té sentit considerar els operadors en si mateix, sinó aplicats sobre una funció. L'equació anterior cal interpretar-la, doncs, com que:

$$\begin{aligned} \hat{P}_{kl}[\hat{\mathcal{H}}\Psi(\tau_1, \tau_2, \dots)] &= [\hat{P}_{kl}\hat{\mathcal{H}}][\hat{P}_{kl}\Psi(\tau_1, \tau_2, \dots)] \\ &= \hat{\mathcal{H}}[\hat{P}_{kl}\Psi(\tau_1, \tau_2, \dots)] \end{aligned} \quad (4.2)$$

cosa que reescrivim $\hat{P}_{kl}\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}\hat{P}_{kl}$, és a dir, $[\hat{P}_{kl}, \hat{\mathcal{H}}] = 0$. En altres paraules, els autovalors de \hat{P}_{kl} són *constants de moviment*.

⁴Hi ha altres termes que també han estat rebutjats, com ara la *polarització de massa*, lligada a efectes del moviment nuclear. El terme més rellevant que hem rebutjat, però, és el d'interacció espín-orbital.

⁵Alternativament podem usar (L, S, J, M_J) .

Per a determinar les autofuncions i els autovalors de \hat{P}_{kl} , imaginem un sistema de dues partícules. Les autofuncions de \hat{P}_{kl} són aquelles per a les quals,

$$\hat{P}_{kl}\Psi(k, l) = \lambda \Psi(k, l)$$

on λ és un nombre real perquè l'operador \hat{P}_{kl} és hermític (demostru-ho). Aplicant dues vegades l'operador tenim que,

$$\hat{P}_{kl} \hat{P}_{kl} \Psi(k, l) = \hat{P}_{kl} \lambda \Psi(k, l) = \lambda^2 \Psi(k, l)$$

Però, des de la pròpia definició de permutació, $\hat{P}_{kl}\hat{P}_{kl} = \hat{1}$, aleshores, $\lambda^2 = 1$, d'on $\lambda = \pm 1$. Les autofuncions $\Psi_S(k, l)$ lligades amb $\lambda = 1$ s'anomenen *simètriques*, $\hat{P}_{kl}\Psi_S(k, l) = \Psi_S(k, l)$, mentre que les autofuncions $\Psi_A(k, l)$ lligades amb $\lambda = -1$ s'anomenen *antisimètriques*, $\hat{P}_{kl}\Psi_A(k, l) = -\Psi_A(k, l)$. Anomenem *bosons* les partícules descrites per funcions simètriques i *fermions* aquelles que estan descrites per funcions antisimètriques.

La propietat de simetria respecte de l'intercanvi de les coordenades de les dues partícules és una constant de moviment⁶ i determina, doncs, el tipus de partícules que conté el sistema.

Aquesta propietat de simetria de les funcions d'ona d'un sistema no pot alterar-se mitjançant una pertorbació externa, atès que qualsevol pertorbació ha de ser simètrica respecte de cada parell de partícules (el cas contrari demostraria que les partícules no són indistingibles).

Els estats de sistemes d'electrons, protons, neutrons i, en general, partícules amb nombre quàntic d'espín semienter ($\hbar/2, 3\hbar/2, 5\hbar/2, \dots$) resulten estar descrits per funcions antisimètriques; mentre que sistemes de partícules amb espín enter ($0, \hbar, 2\hbar, \dots$), per exemple el fotó, estan descrites per funcions simètriques. Aquesta regla és una generalització de resultats experimentals. Pel que sembla, totes les partícules elementals que hi ha a la natura són bé fermions, bé bosons.

Partícules indistingibles no interactuants. Principi de Pauli

L'Hamiltonià d'un sistema de partícules (reals o *efectives*) independents,

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_i \hat{h}(i) \tag{4.3}$$

⁶Noteu que \hat{P}_{kl} no conté el temps explícitament i que $[\hat{P}_{kl}, \hat{\mathcal{H}}] = 0$. L'equació de moviment (1.71) ens assegura que $d\hat{P}_{kl}/dt = 0$, és a dir, que \hat{P}_{kl} és una constant de moviment.

presenta autofuncions tipus producte Hartree,

$$\Psi(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_K) = \phi_1(\tau_1)\phi_2(\tau_2) \dots \phi_K(\tau_K) \quad (4.4)$$

Ara bé, la funció d'ona (4.4) no presenta les propietats de simetria requerides. Volem dir que si, per exemple, el nostre sistema consta de dos bosons, la funció d'ona haurà de ser simètrica respecte de l'intercanvi de les dues partícules. La pregunta que sorgeix és: com seleccionem la funció (amb la simetria adequada) per a aquest sistema? Com que $\phi_1(\tau_1)\phi_2(\tau_2)$ i $\phi_1(\tau_2)\phi_2(\tau_1)$ són degenerades,⁷ qualsevol combinació lineal és funció pròpia. En particular, la funció $\Psi = N[\phi_1(\tau_1)\phi_2(\tau_2) + \phi_1(\tau_2)\phi_2(\tau_1)]$ és pròpia i simètrica. Aquesta és, doncs, la funció requerida.

Si les nostres partícules són dos fermions, la funció

$$\begin{aligned} \Psi &= N[\phi_1(\tau_1)\phi_2(\tau_2) - \phi_1(\tau_2)\phi_2(\tau_1)] \\ &= N \begin{bmatrix} \phi_1(\tau_1) & \phi_1(\tau_2) \\ \phi_2(\tau_1) & \phi_2(\tau_2) \end{bmatrix} \end{aligned}$$

és la funció que cal considerar (un determinant de Slater).

En general, per a K bosons tenim que

$$\Psi = \sum_{\hat{\mathcal{P}} \in S_K} \hat{\mathcal{P}}[\phi_1(\tau_1)\phi_2(\tau_2) \dots \phi_K(\tau_K)] \quad (4.5)$$

on $\hat{\mathcal{P}}$ és una permutació de K objectes i S_K representa el conjunt de totes aquestes permutacions.⁸ Per a K fermions tenim que:

$$\Psi = \sum_{\hat{\mathcal{P}} \in S_K} (-1)^p \hat{\mathcal{P}}[\phi_1(\tau_1)\phi_2(\tau_2) \dots \phi_K(\tau_K)] \quad (4.6)$$

⁷Imaginem que $\hat{h}(\tau_i)\phi_n(\tau_i) = \epsilon_n\phi_n(\tau_i)$. L'energia total és la suma d'energies individuals (partícules independents). Aleshores $\Psi = \phi_n(\tau_k)\phi_m(\tau_l)$, $E = \epsilon_n + \epsilon_m$. Idèntica energia té, òbviament, la funció $\phi_n(\tau_l)\phi_m(\tau_k)$.

⁸El conjunt S_K amb l'operació *aplicació consecutiva de permutacions* té estructura de grup. Aquest grup s'anomena *grup simètric*. Les fórmules (4.5) i (4.6) poden derivar-se mitjançant l'aplicació sobre la funció (4.4) d'operadors de projecció. La utilització del formalisme de les representacions lineals del grup S_K és el més adient per a tots els problemes de partícules idèntiques. Remetem el lector a l'assignatura de *Teoria de grups de simetria* per a aprofundir més en el tema.

que pot reescriure's:

$$\Psi = N \begin{bmatrix} \phi_1(\tau_1) & \phi_1(\tau_2) & \dots & \phi_1(\tau_K) \\ \phi_2(\tau_1) & \phi_2(\tau_2) & \dots & \phi_2(\tau_K) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_K(\tau_1) & \phi_K(\tau_2) & \dots & \phi_K(\tau_K) \end{bmatrix} \quad (4.7)$$

De l'equació (4.7) deriva immediatament l'anomenat *principi de Pauli*. D'acord amb el principi de Pauli, un sistema de fermions idèntics no pot tenir dos (o més) fermions ocupant el mateix estat (el mateix espinorbital⁹). Per a demostrar el principi imaginem el cas contrari, és a dir, que l'espinorbital ϕ_l està repetit (que vol dir, doblement ocupat). Aleshores, hi ha una fila repetida al determinant (4.7). Si un determinant presenta repetida una fila, el seu valor és zero. La qual cosa vol dir que la funció és idènticament zero en qualsevol punt de l'espai, és a dir, no hi ha sistema(!)¹⁰

En el cas de sistemes de partícules interactuants, la funció d'ona polieletrònica ja no serà un determinant de Slater. Però caldrà que siga antisimètrica, per la qual cosa, podrà ser sempre expressada com una expansió de la base de determinants de Slater.¹¹ Podem comprendre-ho de la següent manera: (1) rebutgem el terme d'interacció interelectrònica de l'Hamiltonià. Aleshores, trobem un conjunt complet de funcions (determinants de Slater) per al problema *no pertorbat*. (2) Incloem el terme d'interacció interelectrònica com l'operador de pertorbació. (3) La funció pertorbada pot escriure's com una combinació lineal del conjunt complet (de determinants de Slater).

⁹La forma més *naïve* d'enunciar aquest principi és que un orbital pot allotjar un màxim de dos electrons. Si hi ha dos electrons, hi haurà un electró amb espín $1/2$ i un altre amb espín $-1/2$. Adonem-nos que açò equival a dir que en cada espinorbital la màxima ocupació és un electró.

¹⁰En contrast amb el comportament aïllacionista dels fermions, als bosons els agrada estar junts. No tenen cap principi d'exclusió. Aquest comportament cooperatiu dels bosons els permet actuar orquestradament i produir efectes macroscòpics. Per exemple, milions de fotons poden unir-se coherentment i donar lloc a una ona electromagnètica macroscòpica. El principi de Pauli impedeix que els electrons puguin fer alguna cosa semblant. És per això que, malgrat que els electrons tenen una ona associada, mai veurem ones macroscòpiques d'electrons.

¹¹Açò està directament relacionat amb l'ús d'operadors de projecció antisimetritzadors (vegeu l'equació (4.6)) per a dotar la funció d'ona de la simetria permutacional adequada. Remetem el lector al curs de *Teoria de grups de simetria* per a més detalls.

4.2.2 Commutacions $[\hat{\mathcal{H}}, \hat{S}^2]$ i $[\hat{\mathcal{H}}, \hat{S}_z]$

L'Hamiltonià (4.1) no conté variables d'espín, aleshores, automàticament:

$$[\hat{\mathcal{H}}, \hat{S}^2] = [\hat{\mathcal{H}}, \hat{S}_z] = 0 \quad (4.8)$$

i la funció d'ona, antisimètrica, serà un producte¹² d'una part orbital per una part d'espín,

$$\Psi(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_N) = \Phi(r_1, r_2, \dots, r_N) \Xi(\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N) \quad (4.9)$$

L'antisimetria de la funció d'ona total implica que les simetries permutacionals de Φ i Ξ han de ser *duals*. Posarem un exemple per aclarir el que volem dir. Considerem el cas de dos fermions no interactuants i dos orbitals (ϕ_1, ϕ_2). Anomenem α a la funció d'espín $+1/2$ i β a la funció d'espín $-1/2$. Amb (ϕ_1, ϕ_2) i (α, β) podem construir quatre espinorbitals ($\phi_1 \alpha, \phi_1 \beta, \phi_2 \alpha, \phi_2 \beta$). A partir dels quatre espinorbitals podem construir vuit funcions de dues partícules:

$$\begin{array}{l|l} \phi_1(r_1) \alpha(\sigma_1) \phi_2(r_2) \alpha(\sigma_2) & \phi_2(r_1) \alpha(\sigma_1) \phi_1(r_2) \alpha(\sigma_2) \\ \phi_1(r_1) \alpha(\sigma_1) \phi_2(r_2) \beta(\sigma_2) & \phi_2(r_1) \alpha(\sigma_1) \phi_1(r_2) \beta(\sigma_2) \\ \phi_1(r_1) \beta(\sigma_1) \phi_2(r_2) \alpha(\sigma_2) & \phi_2(r_1) \beta(\sigma_1) \phi_1(r_2) \alpha(\sigma_2) \\ \phi_1(r_1) \beta(\sigma_1) \phi_2(r_2) \beta(\sigma_2) & \phi_2(r_1) \beta(\sigma_1) \phi_1(r_2) \beta(\sigma_2) \end{array}$$

Ara bé, no totes aquestes funcions han de ser vàlides per a fermions. De fet cap compleix la condició d'antisimetria.

Podríem considerar separatament productes d'orbitals i productes de funcions d'espín. Els productes orbitals que podem construir amb dos orbitals distints són: $\{\phi_1(r_1) \phi_2(r_2), \phi_1(r_2) \phi_2(r_1)\}$. Si adaptem aquestes funcions permutacionalment (és a dir, si escrivim funcions simètriques i antisimètriques, equacions (4.5) i (4.6) tenim:

$$\begin{aligned} \phi_S &= \phi_1(r_1) \phi_2(r_2) + \phi_2(r_1) \phi_1(r_2) \\ \phi_A &= \phi_1(r_1) \phi_2(r_2) - \phi_2(r_1) \phi_1(r_2) \end{aligned}$$

O, simplement,

$$\begin{aligned} \phi_S &= \phi_1 \phi_2 + \phi_2 \phi_1 \\ \phi_A &= \phi_1 \phi_2 - \phi_2 \phi_1 \end{aligned}$$

on l'ordenació de les variables és fixa: r_1 per a la primera funció (siga quina siga) i r_2 per a la segona, etc.

¹²En cas de degeneració podria haver-hi combinacions lineals de productes, e.g. $\sum_i \Phi_i \Xi_i$.

Considerem ara les funcions d'espín. Tenim els següents productes $\{\alpha(\sigma_1)\alpha(\sigma_2), \alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2)+\beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2), \beta(\sigma_1)\beta(\sigma_2)\}$ o simplement, $\{\alpha\alpha, \alpha\beta+\beta\alpha, \beta\beta\}$. Les funcions $\alpha\alpha$ i $\beta\beta$ són simètriques. Cal adaptar les altres dues funcions. Amb les equacions (4.5) i (4.6) trobem: $\Xi_S = \alpha\beta + \beta\alpha$ i $\Xi_A = \alpha\beta - \beta\alpha$. En resum tenim:

$$\begin{array}{l} \alpha\alpha \\ \alpha\beta \\ \beta\alpha \\ \beta\beta \end{array} \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} SIM \left\{ \begin{array}{l} \alpha\alpha \\ \alpha\beta + \beta\alpha \\ \beta\beta \end{array} \right. \\ AS \{ \alpha\beta - \beta\alpha \end{array} \right.$$

Demostrarem més endavant que, en particular, les funcions simètriques/ antisimètriques d'espín de dos electrons són pròpies de \widehat{S}^2 amb valor propi 1/0, respectivament.¹³

Com que la funció total ha de ser antisimètrica, caldrà multiplicar o una part orbital simètrica per una part d'espín antisimètrica (dual), o una part orbital antisimètrica per una part d'espín simètrica (dual). Les funcions que trobem són:

$$\begin{array}{l} triplet \left\{ \begin{array}{l} \Psi(S=1, M=1) = \phi_A(r_1, r_2) \alpha\alpha \\ \Psi(S=1, M=0) = \phi_A(r_1, r_2) (\alpha\beta + \beta\alpha) \\ \Psi(S=1, M=-1) = \phi_A(r_1, r_2) \beta\beta \end{array} \right. \\ \\ singulet \left\{ \begin{array}{l} \Psi(S=0, M=0) = \phi_S(r_1, r_2) (\alpha\beta - \beta\alpha) \end{array} \right. \end{array}$$

La cosa es complica un poc més si el nombre d'electrons és més gran que dos. El motiu deriva del fet que podem obtenir funcions antisimètriques de tres o més electrons com a producte de funcions orbitals i d'espín amb simetria permutacional distinta a simètric/antisimètric.¹⁴ Encara que els detalls es compliquen, la *idea bàsica d'aquesta subsecció* roman inalterada: com que l'Hamiltonià (4.1) no conté variables d'espín, la funció total antisimètrica pot factoritzar-se com producte d'una funció orbital pròpia de l'Hamiltonià \mathcal{H} i una funció d'espín, pròpia dels operadors \widehat{S}^2 i \hat{S}_z . Els nombres quàntics (S, M_S) són etiquetes

¹³Com que \widehat{S}^2 , \hat{S}_z són simètrics respecte de les coordenades d'espín dels electrons, commuten amb qualsevol permutació (raonament semblant a l'efectuat per a obtenir (4.2)). Pot haver-hi, doncs, un conjunt complet de funcions comunes. La base de funcions d'espín anomenada *genealògica* és base també de les representacions irreductibles (irreps) del grup simètric.

¹⁴En arribar a aquest punt es fa necessari l'ús del grup simètric i la teoria de les seves representacions lineals, si volem mantenir una mínima senzillesa expositiva. Ací no podem estendre'ns en aquesta direcció i remetem el lector als apunts de *Teoria de grups de Simetria*.

dels estats del sistema. Així, parlem del triplet ($S = 1, M = -1, 0, +1$), del singlet ($S = 0, M = 0$), etc. Noteu que la multiplicitat és precisament $2S + 1$ (e.g. $S = 1, 2S + 1 = 3$ –triplet–, $S = 0, 2S + 1 = 1$ –singlet–).

Hi ha una manera sistemàtica (prou incòmoda, però) d'obtenir funcions adaptades d'espín fent ús de l'operador de projecció:

$$\hat{P}_k = \prod_{i \neq k} \frac{\widehat{S}^2 - \lambda_i}{\lambda_k - \lambda_i} \quad (4.10)$$

on λ_j representa el j -èsim autovalor de \widehat{S}^2 .

Notem que si $\widehat{S}^2 \Psi_i = \lambda_i \Psi_i$, aleshores, $(\widehat{S}^2 - \lambda_i) \Psi_i = 0$. Que si $\widehat{S}^2 \Psi_k = \lambda_k \Psi_k$, aleshores, $\frac{\widehat{S}^2 - \lambda_i}{\lambda_k - \lambda_i} \Psi_k = \Psi_k$. En altres paraules, siga Ψ una funció qualsevol. Podem imaginar-la *formalment* expandida en termes del conjunt complet de funcions pròpies de \widehat{S}^2 . El que fa l'operador \hat{P}_k és anul·lar totes les components de Ψ excepte la seua component k .

Com sempre, la teoria de grups de simetria brinda una alternativa més simple de resoldre els problemes. Hi ha un procediment d'adaptació, basat en la teoria de representacions lineals del grup simètric, que serà estudiat en l'assignatura de *Teoria de grups de simetria*, que resulta ser prou més còmoda d'utilitzar. Però més que donar procediments per a obtenir funcions pròpies d'espín, el que té més interès és que compreguem els conceptes bàsics implicats. El que farem tot seguit és presentar algunes funcions adaptades d'espín, i deixem al lector l'exercici de comprovar que són pròpies de \widehat{S}^2 i \hat{S}_z .

Hi ha un diagrama anomenat *branching diagram* que mostra el nombre d'estats de diferent multiplicitat que podem obtenir per a un nombre donat d'electrons (per exemple, vegeu la taula: amb tres electrons podem obtenir un quadruplet ($S = 3/2$) i dos doblets ($S = 1/2$)). El diagrama és molt fàcil de construir (vegeu la figura 4.1): comencem amb el número 1. Cada número encerclat és suma dels dos números encerclats adjacents per l'esquerra. El diagrama té en abscisses el nombre d'electrons (N) i en ordenades la multiplicitat ($2S + 1$). El número encerclat representa el nombre de multiplets. Per exemple, mirant el diagrama de seguida sabem que amb sis electrons ($N = 6$) podem obtenir cinc singlets, nou triplets, cinc quintuplets i un heptuplet.

electrons	funcions d'espín (multiplets)	$2S + 1$	multiplets
1	$\begin{cases} \alpha \\ \beta \end{cases}$	2	1
2	$\begin{cases} \alpha\alpha \\ \alpha\beta + \beta\alpha \\ \beta\beta \end{cases}$	3	1
	$\{\alpha\beta - \beta\alpha\}$	1	1
3	$\begin{cases} \alpha\alpha\alpha \\ \alpha\alpha\beta + \alpha\beta\alpha + \beta\alpha\alpha \\ \beta\beta\alpha + \beta\alpha\beta + \alpha\beta\beta \\ \beta\beta\beta \end{cases}$	4	1
	$\begin{cases} 2\alpha\alpha\beta - \alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha \\ 2\beta\beta\alpha - \beta\alpha\beta - \alpha\beta\beta \end{cases}$	2	2
	$\begin{cases} \alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha \\ \beta\alpha\beta - \alpha\beta\beta \end{cases}$	2	

Exercicis

- Imagineu un anell 1D molt petit de manera que la separació entre nivells siga molt gran. Imaginem-lo poblat amb quatre electrons. Com que els estats estan molt separats, ens fixem únicament en el nivell parcialment ocupat (el qual és doblement degenerat). Imaginem que els electrons interaccionen amb un potencial $V = \lambda\delta(\phi_1 - \phi_2)$ en lloc del potencial coulòmbic (podem considerar que aquest potencial és una espècie de potencial de coulòmbic de molt curt abast). Considereu vàlid l'ús de la teoria de pertorbacions. Demostreu que el triplet és més estable que el singlet.

Ajuda: La part orbital simetritzada és $\Psi_{\pm} = N[e^{i(\phi_1 - \phi_2)} \pm e^{-i(\phi_1 - \phi_2)}]$, on N és la constant de normalització (per què?).

- Particularitzeu l'operador de moment angular \hat{J}_{\pm} al cas del moment angular d'espín. Demostreu que:

$$\hat{S}_{\pm} \Xi(S, M) = \hbar \sqrt{S(S+1) - M(M \pm 1)} \Xi(S, M \pm 1)$$

i que, en particular, $\hat{S}_+\alpha = \hat{S}_-\beta = 0$, $\hat{S}_+\beta = \hbar\alpha$ i $\hat{S}_-\alpha = \hbar\beta$.

- L'operador d'espín total de dues partícules ve donat per $\widehat{S}^2 = \hat{S}_+\hat{S}_- + \hat{S}_-^2 - \hbar \hat{S}_z$. Amb $\hat{S}_z = \hat{S}_z(\sigma_1) + \hat{S}_z(\sigma_2)$, $\hat{S}_{\pm} = \hat{S}_{\pm}(\sigma_1) + \hat{S}_{\pm}(\sigma_2)$. Comproveu que les funcions d'espín simètriques/antisimètriques de dos electrons són pròpies de \widehat{S}^2 amb valor propi 2/0, respectivament.

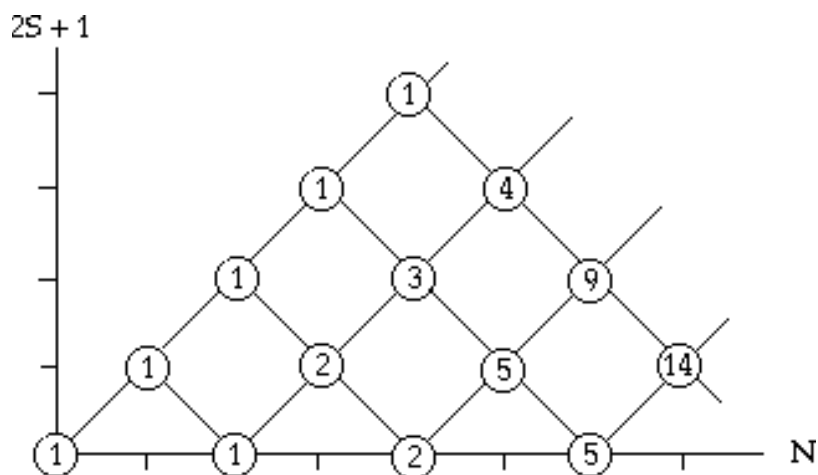


Figura 4.1: *Branching diagram*

4. En unitats atòmiques $\widehat{S}^2 = \hat{S}_+ \hat{S}_- + \hat{S}_z^2 - \hat{S}_z$. Per a un sistema de N partícules: $\hat{S}_z = \sum_i \hat{S}_z(i)$, $\hat{S}_x = \sum_i \hat{S}_x(i)$, etc. Comproveu que la funció de tres electrons $\psi = 2\alpha\alpha\beta - \alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha$ és pròpia de \widehat{S}^2 i \hat{S}_z amb valors propis $S = 1/2$, $M_S = 1/2$.
5. Fent ús de (4.10) projecteu la funció de dos electrons $\alpha(1)\beta(2)$ sobre $S = 0$. Comproveu que la projecció és pròpia de \widehat{S}^2 i \hat{S}_z . Feu la projecció també sobre $S = 1$.

Solució: l'operador implicat en (4.10) és $\widehat{S}^2 = (\hat{S}_- \hat{S}_+ + \hat{S}_z^2 + \hat{S}_z)$. Estudiem en primer lloc l'acció de \hat{S}_z sobre $\alpha(1)\beta(2)$:

$$[\hat{S}_z(\sigma_1) + \hat{S}_z(\sigma_2)]\alpha(1)\beta(2) = \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\right)\alpha(1)\beta(2) = 0$$

És immediat que $\hat{S}_z^2\alpha(1)\beta(2) = 0$. Calculem l'acció de l'operador $\hat{S}_- \hat{S}_+$:

$$\begin{aligned} [\hat{S}_- \hat{S}_+]\alpha(1)\beta(2) &= [\hat{S}_-(\sigma_1) + \hat{S}_-(\sigma_2)][\hat{S}_+(\sigma_1) + \hat{S}_+(\sigma_2)]\alpha(1)\beta(2) \\ &= [\hat{S}_-(\sigma_1) + \hat{S}_-(\sigma_2)](0 + \alpha(1)\alpha(2)) \\ &= \alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2) \end{aligned}$$

Amb tot açò:

$$\widehat{S}^2\alpha(1)\beta(2) = \alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)$$

Acudim ara a (4.10) i, per substitució directa, tenim que:

$$\begin{aligned} \hat{P}(S=1) &= \frac{\widehat{S}^2}{2} \\ \hat{P}(S=0) &= -\frac{\widehat{S}^2 - 2}{2} \end{aligned}$$

aleshores tenim que:

$$\begin{aligned}\hat{P}(S=1)\alpha(1)\beta(2) &= \frac{1}{2}(\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)) \\ \hat{P}(S=0)\alpha(1)\beta(2) &= \frac{1}{2}(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))\end{aligned}$$

Si incloem els factors de normalització, tenim finalment:

$$\begin{aligned}|S=1, M=0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)) \\ |S=0, M=0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))\end{aligned}$$

4.2.3 Commutacions $[\hat{\mathcal{H}}, \hat{L}^2]$ i $[\hat{\mathcal{H}}, \hat{L}_z]$

Reescrivim l'Hamiltonià (4.1) de la forma:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_1 + \hat{\mathcal{H}}_{12} \quad (4.11)$$

$$\hat{\mathcal{H}}_1 = \sum_i \hat{h}_i = \sum_i -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \quad (4.12)$$

$$\hat{\mathcal{H}}_{12} = \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (4.13)$$

Com que \hat{h}_i és un Hamiltonià hidrogenoide, $[\hat{\ell}_{z_i}, \hat{h}_i] = 0$, òbviamment, $[\hat{\ell}_{z_i}, \hat{h}_j] = 0$ perquè els operadors no depenen de les mateixes variables. Aleshores, $[\hat{\ell}_{z_i}, \hat{\mathcal{H}}_1] = 0$. Ens preguntem si $\hat{\ell}_{z_i}$ commuta amb $\hat{\mathcal{H}}_{12}$, o, el que és el mateix, si commuta amb $\hat{V}(ij) = \frac{1}{r_{ij}}$. Recordem que:

$$\hat{\ell}_{z_i} = -i\hbar\left(x_i \frac{\partial}{\partial y_i} - y_i \frac{\partial}{\partial x_i}\right) \quad (4.14)$$

$$r_{ij} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2} \quad (4.15)$$

Les equacions (4.14) i (4.15) mostren que $\hat{V}(ij)$ és un operador multiplicatiu mentre que $\hat{\ell}_{z_i}$ és un operador que realitza derivació. Aleshores,

$$[\hat{\ell}_{z_i}, \hat{V}(ij)]f = \hat{\ell}_{z_i}(\hat{V}(ij)f) - \hat{V}(ij)\hat{\ell}_{z_i}(f) = f\hat{\ell}_{z_i}(V(ij)). \quad (4.16)$$

Amb la qual cosa,

$$\begin{aligned}
[\hat{\ell}_{z_i}, \hat{V}(ij)] &= \hat{\ell}_{z_i}(V(ij)) \\
&= -i\hbar(x_i \frac{\partial V(ij)}{\partial y_i} - y_i \frac{\partial V(ij)}{\partial x_i}) \\
&= -i\hbar(x_i \frac{y_i - y_j}{r_{ij}^3} - y_i \frac{x_i - x_j}{r_{ij}^3}) \\
&= i\hbar \frac{x_i y_j - x_j y_i}{r_{ij}^3} \neq 0
\end{aligned} \tag{4.17}$$

és a dir, no commuta. Anàlogament, podem calcular:

$$[\hat{\ell}_{z_j}, \hat{V}(ij)] = i\hbar \frac{x_j y_i - x_i y_j}{r_{ij}^3} \neq 0 \tag{4.18}$$

Des de (4.17) i (4.18), però, obtenim que:

$$[(\hat{\ell}_{z_j} + \hat{\ell}_{z_i}), \hat{V}(ij)] = 0 \tag{4.19}$$

Com que per a qualsevol $k \neq i, j$ tenim que $[\hat{\ell}_{z_k}, \hat{V}(ij)] = 0$, des de (4.19) inferim que $[\hat{L}_z, \hat{V}(ij)] = 0$. En conseqüència,

$$\sum_{i>j} [\hat{L}_z, \hat{V}(ij)] = [\hat{L}_z, \hat{\mathcal{H}}_{12}] = 0 \quad \rightarrow \quad [\hat{L}_z, \hat{\mathcal{H}}] = 0 \tag{4.20}$$

Podem escriure una demostració idèntica substituint $\hat{\ell}_{z_i}$ per $\hat{\ell}_{x_i}$ o $\hat{\ell}_{y_i}$. En altres paraules,

$$[\hat{L}_x, \hat{\mathcal{H}}] = [\hat{L}_y, \hat{\mathcal{H}}] = 0 \tag{4.21}$$

Òbviament també,

$$\begin{aligned}
[\hat{L}_x^2, \hat{\mathcal{H}}] &= [\hat{L}_y^2, \hat{\mathcal{H}}] = [\hat{L}_z^2, \hat{\mathcal{H}}] \\
&= [\hat{L}^2, \hat{\mathcal{H}}] = 0
\end{aligned} \tag{4.22}$$

Reunint els resultats d'aquesta subsecció i la subsecció anterior concloem que les variables $\{\hat{\mathcal{H}}, \hat{L}^2, \hat{L}_z, \hat{S}^2, \hat{S}_z\}$ són compatibles per a un àtom polieletrònic definit per l'Hamiltonià (4.1). Classificarem, doncs, els estats atòmics sobre la base dels valors propis d'aquests operadors o, més concretament, sobre la base dels números quàntics que determinen aquests valors propis.

4.3 Termes electrònics

Si aproximem l'Hamiltonià de l'àtom polieletrònic, equació (4.1), (o equivalentment equació (4.11)), per $\hat{\mathcal{H}}_1$, equació (4.12), ens trobem enfront d'un

sistema de partícules independents, la funció d'ona del qual és un determinant de Slater construït amb els orbitals presents a la *configuració electrònica*. Si diem que la configuració electrònica de l'estat fonamental del carboni és $1s^2 2s^2 2p^2$, diem que els moments angulars $\widehat{\ell}_i^2$ i $\widehat{\ell}_{z_i}$ dels electrons individuals són constants de moviment (sota l'aproximació $\widehat{\mathcal{H}} = \widehat{\mathcal{H}}_1$). Si incloem el terme $\widehat{\mathcal{H}}_{12}$, els moments angulars individuals, $\widehat{\ell}_i^2$ i $\widehat{\ell}_{z_i}$, ja no proporcionen bons números quàntics per al sistema. Únicament el moment angular total \widehat{L}^2 i la component \widehat{L}_z són constants de moviment.

Hi ha, doncs, un problema d'ordre zero: la determinació de les possibles sumes vectorials dels moments angulars individuals que donen lloc als estats (L, M_L) . Al capítol 2 vam discutir aquest problema i vam obtenir la regla següent:

$$j_1 \cdot j_2 = (j_1 + j_2), (j_1 + j_2 - 1), (j_1 + j_2 - 2), \dots, |j_1 - j_2| \quad (4.23)$$

Aplicarem aquesta regla al cas concret de dos electrons en un orbital p (configuració p^2):

1. Part orbital: $\ell_1 = 1, \ell_2 = 1 \rightarrow L = 2, 1, 0$
2. Part d'espín: $s_1 = 1/2, s_2 = 1/2 \rightarrow S = 1, 0$

Per a descriure els estats de $\widehat{\mathcal{H}} = \widehat{\mathcal{H}}_1 + \widehat{\mathcal{H}}_{12}$ utilitzem la següent nomenclatura: ^{2S+1}X , on X representa (S, P, D, F ...) per als valors $L = 0, 1, 2, 3 \dots$. Aleshores, els estats que trobem per a la configuració p^2 són: ($^3S, ^3P, ^3D, ^1S, ^1P, ^1D$). Cal dir, però, que el principi de Pauli no permet tots aquests estats. Per exemple, estats com ara $p_z(r_1)p_z(r_2)\alpha(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)$ (corresponent a $L = 0, S = 1$, component $M_S = +1$ de 3S) estan prohibits. De fet, els únics termes de la configuració p^2 són $^3P, ^1D, ^1S$. L'aplicació del principi de Pauli, sense l'ajuda de la teoria de grups,¹⁵ resulta molt laboriosa, motiu pel qual presentarem tan sols un exemple en la subsecció següent on aplicarem el principi de Pauli sense aquesta ajuda, i remetem el lector al curs de *Teoria de grups de simetria* per a aprofundir més el tema. No obstant això, exposem tot seguit una regla simple de simetria que permet calcular amb un mínim esforç els acoblaments possibles de dos electrons d'una mateixa subcapa. Aquesta regla està relacionada amb un resultat que hem obtingut en la secció anterior on calculàvem l'acoblament de dos espins $1/2$. Aquest acoblament dóna lloc a un triplet simètric i un singlet antisimètric. Representem aquest resultat en

¹⁵El caràcter *dual* de les funcions orbital i d'espín és el que fa senzill l'aplicació del principi de Pauli en el marc d'un llenguatge de teoria de grups.

la forma:

$$1/2 \otimes 1/2 = 1 \oplus [0]$$

on el claudàtor indica que la funció d'ona del singlet ($S = 0$) és antisimètrica respecte el bescanvi de partícules; mentre que l'absència de claudàtor indica caràcter simètric (del triplet en aquest cas). Doncs be, aquest resultat que havíem obtingut no és més que un cas particular d'una fórmula més general,

$$j \otimes j = 2j \oplus [2j - 1] \oplus 2j - 2 \oplus [2j - 3] \oplus 2j - 4 \dots \quad (4.24)$$

que indica que els moments angulars $2j, 2j - 2, 2j - 4, \dots$ es corresponen amb funcions simètriques mentre que $2j - 1, 2j - 3, 2j - 5, \dots$ amb antisimètriques.

Amb aquest bagatge, els termes de la configuració p^2 , que tot seguit calcularem aplicant el principi de Pauli sense l'ajuda de la teoria de grups, els calculem ara fent-ne ús. Així, tenim que:

$$\begin{aligned} L : & \quad 1 \otimes 1 = 2 \oplus [1] \oplus 0 \\ S : & \quad 1/2 \otimes 1/2 = 1 \oplus [0] \end{aligned}$$

El principi de Pauli obliga a que les funcions siguin antisimètriques. Aleshores, combinarem $L = 1$ (antisimètrica) amb $S = 1$ (simètrica) donant lloc al 3P i, anàlogament, combinarem $L = 2, 0$ (simètriques) amb $S = 0$ (antisimètrica) donant lloc a 1D i 1S . Així doncs, els termes de la configuració p^2 són: 3P , 1D i 1S .

Càlcul dels termes de la configuració p^2 sense fer ús de simetria

La primera qüestió que abordarem és la determinació del nombre de microestats associats amb aquesta configuració. Els dos electrons de la configuració p^2 tenen en comú els nombres quàntics n i ℓ . Cal que presenten, almenys, una diferència en m_ℓ o m_s (principi de Pauli). Anomenem a i b els electrons. Tenim que el primer electró, l'electró a , presenta sis possibles parelles de valors (m_ℓ, m_s). Triada una parella concreta (m_ℓ, m_s) per a aquest electró, el principi de Pauli permet triar entre cinc possibilitats per a l'electró b . Hi ha, doncs, un total de $6 \times 5 = 30$ microestats. Cal dir, però, que, atesa l'indescirnibilitat que deriva del principi de Heisenberg, dos microestats que únicament suposen la permutació dels electrons (com ara $[(1, 1/2), (0, -1/2)]$ vs. $[(0, -1/2), (1, 1/2)]$) són, en realitat, el mateix microestat. Aleshores concloem que el nombre de microestats és $\frac{6 \times 5}{2} = 15$, cosa que podem reescriure com

$$\frac{6!}{2! \times 4!}$$

Una generalització del raonament anterior ens permet obtenir una fórmula per al càlcul del nombre de microestats:

$$\Omega = \frac{(\text{forats} + \text{partícules})!}{\text{forats!} \text{partícules!}}$$

Per exemple, el nombre de microestats d'una configuració d^3 serà: $\Omega = \frac{10!}{3!7!} = 120$. Una altra cosa distinta és el cas d'electrons no equivalents, com ara les configuracions p^2d^3 , $2p3p$, etc. Considerem el cas p^2d^3 : els electrons p no causen restriccions (derivades del principi de Pauli) sobre els electrons d i viceversa. Podem, doncs, tractar separatament les dues subcapes. Hi ha 15 microestats associats a la configuració p^2 i 120 associats a la d^3 . Hi ha un total, doncs, de $15 \times 120 = 1800$ microestats per a la configuració p^2d^3 . Anàlogament, la configuració $2p3p$ presenta $6 \times 6 = 36$ microestats.

Si observem la fórmula del nombre Ω de microestats ens adonem que presenta una simetria respecte del canvi de forats per partícules. En efecte, escrivint forats on hi ha partícules i partícules on hi ha forats en la fórmula d' Ω , el resultat no varia. Així, una configuració d^8 (8 partícules i 2 forats) presenta el mateix nombre de microestats que una d^2 (2 partícules i 8 forats). De fet, els termes a que l'una i l'altra donen lloc són els mateixos perquè, excepte el signe, els microestats d'electrons i forats conjugats presenten idèntics valors de M_L i M_S , atès que una capa plena presenta $M_L = M_S = 0$. Per exemple, el microestat $2p_1\alpha(1) 2p_0\alpha(2)$ presenta $M = 1$ i $S = 1$, mentre que el corresponent microestat de forats $2p_1\beta(3) 2p_0\beta(4) 2p_{-1}\alpha(5) 2p_{-1}\beta(6)$ presenta $M = -1$ i $S = -1$. De la mateixa manera, en correspondència amb $2p_0\beta(1) 2p_{-1}\beta(2)$ que presenta $M = -1$ i $S = -1$, està el microestat de forats $2p_1\alpha(3) 2p_1\beta(4) 2p_0\alpha(5) 2p_{-1}\alpha(6)$ amb $M = 1$ i $S = 1$.

En conclusió, si ens demanen els termes de, per exemple, la configuració d^8 , calcularem els de la d^2 . I, per descomptat, els termes d'una configuració mixta, com ara $2p^4 3d^1$, la calcularem fent separatament els acoblaments p^2 (on aprofitem la simetria forat-partícula) i d^1 , i tot seguit, farem l'acoblament dels moments angulars obtinguts per a cada subcapa.

Tornem al cas que ens ocupa: la determinació dels termes de la configuració p^2 sense fer ús de la simetria. Tenim dos electrons equivalents ($\ell = 1$, $m_\ell = 1, 0, -1$, $s = 1/2$, $m_s = \pm 1/2$). Construïm la taula següent d'acoblaments de moments angulars compatibles amb el principi de Pauli:¹⁶

¹⁶No són compatibles amb aquest principi els acoblaments de moment angular que impliquen dos electrons amb el mateix espín assignats a un mateix orbital.

$m_\ell(1)$	$m_S(1)$	$m_\ell(2)$	$m_S(2)$	<table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"> <tr> <td>1α</td> <td>0α</td> <td>-1α</td> </tr> <tr> <td>1β</td> <td>0β</td> <td>-1β</td> </tr> </table>	1α	0α	-1α	1β	0β	-1β	M_L	M_S	símbol
1α	0α	-1α											
1β	0β	-1β											
1	1/2	0	1/2	<table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"> <tr> <td>X</td> <td>X</td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </table>	X	X					1	1	•
X	X												
1	1/2	-1	1/2	<table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"> <tr> <td>X</td> <td></td> <td>X</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </table>	X		X				0	1	•
X		X											
1	1/2	1	-1/2	<table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"> <tr> <td>X</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>X</td> <td></td> <td></td> </tr> </table>	X			X			2	0	○
X													
X													
1	1/2	0	-1/2	<table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"> <tr> <td>X</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td>X</td> <td></td> </tr> </table>	X				X		1	0	○
X													
	X												
1	1/2	-1	-1/2	<table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"> <tr> <td>X</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td>X</td> </tr> </table>	X					X	0	0	○
X													
		X											
0	1/2	-1	1/2	<table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"> <tr> <td></td> <td>X</td> <td>X</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </table>		X	X				-1	1	•
	X	X											
0	1/2	1	-1/2	<table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"> <tr> <td></td> <td>X</td> <td></td> </tr> <tr> <td>X</td> <td></td> <td></td> </tr> </table>		X		X			1	0	•
	X												
X													
0	1/2	0	-1/2	<table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"> <tr> <td></td> <td>X</td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td>X</td> <td></td> </tr> </table>		X			X		0	0	•
	X												
	X												
0	1/2	-1	-1/2	<table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"> <tr> <td></td> <td>X</td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td>X</td> </tr> </table>		X				X	-1	0	○
	X												
		X											
-1	1/2	1	-1/2	<table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"> <tr> <td></td> <td></td> <td>X</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td></td> <td></td> </tr> </table>			X	X			0	0	◇
		X											
X													
-1	1/2	0	-1/2	<table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"> <tr> <td></td> <td></td> <td>X</td> </tr> <tr> <td></td> <td>X</td> <td></td> </tr> </table>			X		X		-1	0	•
		X											
	X												
-1	1/2	-1	-1/2	<table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"> <tr> <td></td> <td></td> <td>X</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td>X</td> </tr> </table>			X			X	-2	0	○
		X											
		X											
1	-1/2	0	-1/2	<table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>X</td> <td></td> </tr> </table>				X	X		1	-1	•
X	X												

La taula inclou una última columna en la qual hi ha un símbol que ens ajuda a organitzar els resultats:

- ◇ → $M_L = 0 \quad M_S = 0$
- → $M_L = -1, 0, 1 \quad M_S = -1, 0, 1$
- → $M_L = -2, -1, 0, 1, 2 \quad M_S = 0$

Resulta, doncs, immediat fer les correspondències següents:

- ◇ → $L = 0 \quad S = 0$
- → $L = 1 \quad S = 1$
- → $L = 2 \quad S = 0$

amb la qual cosa hem determinat que els termes que deriven de la configuració p^2 són 1S , 1D i 3P .

4.4 Interacció espín-orbital

La inclusió del terme $\hat{\mathcal{H}}_{SO} = \xi(Z, r)\hat{L}\hat{S}$ en l'Hamiltonià d'un àtom polieletrònic ocasiona que (S, M_S, L, M_L) no siguin ja bons nombres quàntics.¹⁷ Únicament el moment angular total $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$ i la seua component z , \hat{J}_z , commuten amb $\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_1 + \hat{\mathcal{H}}_{12} + \hat{\mathcal{H}}_{SO}$.

Com que el terme $\hat{\mathcal{H}}_{SO}$ és generalment prou més petit que la resta de l'Hamiltonià, el podem tractar com una pertorbació. Afegim J a la notació del terme electrònic ^{2S+1}X (ara l'escriurem $^{2S+1}X_J$) per a indicar que hi ha un petit desdoblament dels abans estats degenerats del terme ^{2S+1}X (lligat a J). El desdoblament és, a primer ordre de pertorbació (comproveu-ho):

$$E^{(1)} = \langle \xi \rangle [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]$$

Així, per exemple, el terme 3P , ($L = 1, S = 1$), es desdobla, equació (4.23), de la següent manera:

¹⁷Estrictament en àtoms polieletrònics $\hat{\mathcal{H}}_{SO} = \sum_i \xi(Z, r_i) \hat{\ell}_i \cdot \hat{s}_i$ i, per això, \hat{L}^2 i \hat{S}^2 no commuten amb $\hat{\mathcal{H}}_{SO}$ (encara que \hat{J}^2 i \hat{J}_z sí que ho fan). Ara be, hom pot demostrar que dins de cada terme espectroscòpic $\langle \hat{\mathcal{H}}_{SO} \rangle = \lambda [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]$, on el paràmetre λ és una complicada funció de les integrals $\xi(Z, r_i)$. Per això, de vegades, hom escriu $\hat{\mathcal{H}}_{SO} = \xi(Z, r)\hat{L}\hat{S}$, encara que en rigor és incorrecte (vegeu Offenhartz P.O., *Atomic and Molecular Orbital Theory*, McGrawHill, NY 1970, p.141 i referències allí citades).

$$\begin{array}{ccc} & & \underline{{}^3P_2} \\ & & \\ \underline{{}^3P} & & \underline{{}^3P_1} \\ & & \\ & & \underline{{}^3P_0} \end{array}$$

Aquest tipus de tractament en el qual els moments angulars individuals $\hat{\ell}_i$ s'acoblen per formar \hat{L} , els moments \hat{s}_i per formar \hat{S} i, finalment, \hat{L} s'acobla amb \hat{S} per a donar lloc a \hat{J} , s'anomena *acoblament de Russell-Saunders* (o acoblament $\hat{L}\hat{S}$) i és molt apropiat per als elements més lleugers del sistema periòdic, per als quals:

$$\hat{\mathcal{H}}_1 > \hat{\mathcal{H}}_{12} > \hat{\mathcal{H}}_{SO} \quad (4.25)$$

En àtoms pesats succeeix, però, que

$$\hat{\mathcal{H}}_1 > \hat{\mathcal{H}}_{SO} > \hat{\mathcal{H}}_{12} \quad (4.26)$$

En aquest cas els nombres quàntics L i S no tenen cap sentit. L'Hamiltonià d'ordre zero per a estudiar àtoms pesats és de partícules independents:

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = \sum_i \hat{h}_i \quad (4.27)$$

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} + \xi(Z, r_i) \hat{\ell}_i \hat{s}_i \quad (4.28)$$

Resolem l'equació monoelectrònica:

$$\hat{h}_i |j_i j_{z_i}\rangle = \epsilon_i |j_i j_{z_i}\rangle \quad (4.29)$$

La funció polielectrònica és un producte antisimetritzat de funcions monoelectròniques amb nombres quàntics individuals j_i i j_{z_i} perfectament definits. La consideració del terme $\hat{\mathcal{H}}_{12}$ fa que j_i i j_{z_i} no siguin ja bons nombres quàntics i ho siguin únicament J i M_J (acoblament jj).

Vegem l'exemple de la configuració $6p7s$ (dotze estats degenerats). Els diversos nivells d'aproximació són:

- $\hat{\mathcal{H}}_0 \rightarrow (\ell_1 = 1, \ell_2 = 0)(s_1 = 1/2, s_2 = 1/2)$
- $\hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_{SO} \rightarrow (\ell_1 \cdot s_1 \rightarrow 3/2, 1/2) (\ell_2 \cdot s_2 \rightarrow 1/2)$
- $\hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_{SO} + \hat{\mathcal{H}}_{12} \rightarrow j_1 \cdot j_2 \rightarrow \begin{cases} 3/2 \cdot 1/2 \rightarrow 2, 1 \\ 1/2 \cdot 1/2 \rightarrow 1, 0 \end{cases}$

$\hat{\mathcal{H}}_0$						$\hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_{S.O.}$				$\hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_{S.O.} + \hat{\mathcal{H}}_{12}$					
ℓ_1	m_1	ℓ_2	m_2	ms_1	ms_2	j_1	m_{j_1}	j_2	m_{j_2}	J	M_J				
1	1	0	0	+	+	3/2	3/2	1/2	1/2	2	-2	-1	0	1	2
1	1	0	0	+	-	3/2	3/2	1/2	-1/2	1		-1	0	1	
1	1	0	0	-	+	3/2	1/2	1/2	1/2	1		-1	0	1	
1	1	0	0	-	-	3/2	1/2	1/2	-1/2	0			0		
1	0	0	0	+	+	3/2	-1/2	1/2	1/2						
1	0	0	0	+	-	3/2	-1/2	1/2	-1/2						
1	0	0	0	-	+	3/2	-3/2	1/2	1/2						
1	0	0	0	-	-	3/2	-3/2	1/2	-1/2						
1	-1	0	0	+	+	1/2	1/2	1/2	1/2						
1	-1	0	0	+	-	1/2	1/2	1/2	-1/2						
1	-1	0	0	-	+	1/2	-1/2	1/2	1/2						
1	-1	0	0	-	-	1/2	-1/2	1/2	-1/2						

Hi ha dotze estats que deriven de la configuració s^1p^1 que especifiquem per mitjà de les etiquetes $|\ell_1 m_1 \ell_2 m_2 s_1 s_2\rangle$.¹⁸ Si $\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0$, aquestes etiquetes són bons nombres quàntics i els dotze estats són degenerats. Si considerem $\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_{SO}$ els bons nombres quàntics són $|j_1 m_1 j_2 m_2\rangle$.¹⁹ L'energia depèn de j_i . Hi ha, per una banda, vuit estats degenerats ($j_1 = 3/2, j_2 = 1/2$) i, per una altra, hi ha quatre estats degenerats ($j_1 = 1/2, j_2 = 1/2$). Si considerem que $\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_{SO} + \hat{\mathcal{H}}_{12}$, únicament (J, M_J) són bons números quàntics: $|JM_J\rangle$. Hi ha cinc estats degenerats ($J = 2$) per una banda, tres estats per una altra ($J = 1$), tres més per una altra ($J = 1$) i un més per una darrera ($J = 0$). Incloem un diagrama (figura 4.2) per a ressaltar, en l'exemple de la configuració s^1p^1 , les diferències entre els dos esquemes d'acoblament estudiats: LS i jj . Finalment, considerem la configuració p^2 amb un acoblament jj . Hi ha un total de quinze estats (el nombre d'estats d'una configuració òbviament no és funció del tipus d'acoblament, LS o jj , considerat). Per a cada electró

¹⁸En aquesta fórmula m representa m_l .

¹⁹En aquesta fórmula m representa m_j .

tenim: $\ell \otimes s = 1 \otimes 1/2 = 3/2 \oplus 1/2$. Com que hi ha dos electrons, tenim les següents combinacions:

1. $(\frac{3}{2}, \frac{3}{2})_{AS}$. Són sis estats, $J = \frac{3}{2} \otimes \frac{3}{2} = 3 + [2] + 1 + [0]$, ja que sols són acceptables les combinacions antisimètriques $[2] + [0]$.
2. $(\frac{3}{2}, \frac{1}{2})$. Són vuit estats, $J = \frac{3}{2} \otimes \frac{1}{2} = 2 + 1$, ja que en aquest cas la falta de simetria permutacional em permet construir antisimètriques totes les combinacions.
3. $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})_{AS}$. És un estat, $J = \frac{1}{2} \otimes \frac{1}{2} = 1 + [0]$, ja que sols és acceptable la combinació antisimètrica $[0]$.

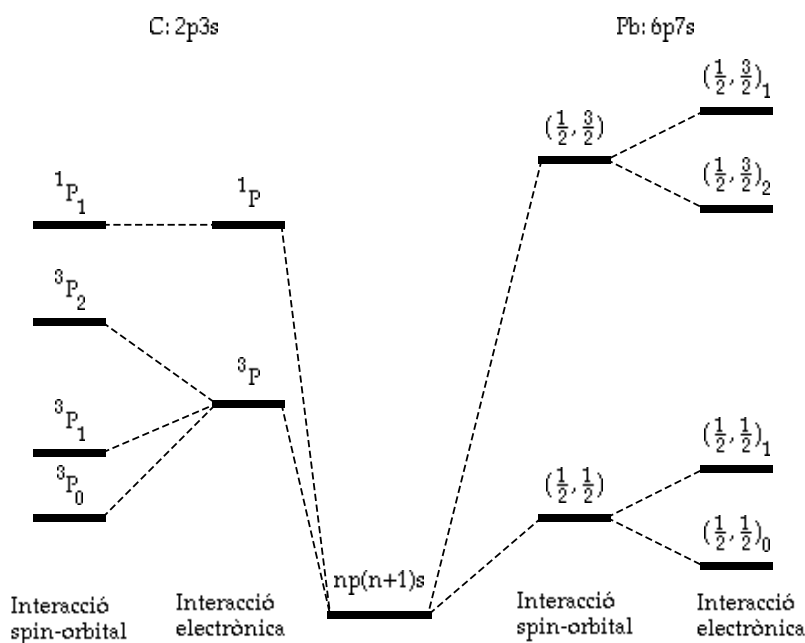


Figura 4.2: Acoblament LS vs. jj.

Bibliografia

- [1] Condon E.U. y Shortley G.H., *Theory of Atomic Spectra*, Cambridge University Press, New York, 1957.
- [2] Davidov A.S., *Quantum Mechanics*, Pergamon Press, New York, 1976.
- [3] Pauncz R., *Spin Eigenfunctions, Construction and Use*, Plenum Press, New York, 1979.
- [4] Pilar F.L., *Elementary Quantum Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 1968.

Capítol 5

Molècules

5.1 Aproximació de Born-Oppenheimer

Superfícies d'energia potencial per al moviment nuclear

Les molècules estan formades per nuclis i electrons que interaccionen entre si. De manera semblant al que succeïa amb els àtoms polieletrònics, excepte el cas més senzill de la molècula ió hidrogen, H_2^+ , no podem separar variables i no hi ha solucions exactes per a molècules. Cal acudir a mètodes aproximats. Hi ha una *primera* aproximació (que, com veurem, resulta d'extraordinària precisió) que generalment s'assumeix a l'hora de fer càlculs d'estructura molecular. És l'anomenada aproximació de Born-Oppenheimer. Aquesta està basada en observacions empíriques d'espectroscòpia molecular que semblen indicar que l'energia total d'una molècula pot ser vista com la suma de parts aproximadament independents. Sembla que, a part de l'energia translacional, una molècula es comporta com un rotor, més un oscil·lador, més un conjunt d'electrons interactuants. Una primera comprensió d'aquesta observació empírica pot ser assolida a partir d'un fet bàsic de l'estructura molecular: una molècula està formada per dos tipus de partícules, nuclis i electrons. Els nuclis són entre 10^3 i 10^5 voltes més pesants que els electrons. Com que els electrons tenen una inèrcia moltíssim menor que els nuclis, efectuaran moviments més ràpids. Podríem imaginar que mentre el nucli no s'han mogut sensiblement, els electrons han efectuat diverses òrbites. Aquesta és la idea essencial sobre la qual reposa l'aproximació de Born-Oppenheimer.

Sense detriment de generalitat, discutirem l'aproximació de Born-Oppenheimer en el cas de la molècula més senzilla de totes, la molècula ió hidrogen.¹ La

¹Cal aclarir que si hi ha una molècula on pugui ser més inadequada l'aproximació de Born-

generalització de la discussió a d'altres molècules és trivial. Cal afegir que la molècula ió hidrogen, H_2^+ , juga per a les molècules el mateix paper que l'àtom d'hidrogen per als àtoms polieletrònics. En mecànica quàntica és possible resoldre el problema del moviment d'un electró sotmès al camp potencial de dos nuclis fixos (Burrau, 1926), amb la separació prèvia de variables. Aquesta molècula ió, encara que no molt comuna, no és cap molècula hipotètica. Fou descoberta per J. J. Thomson als raigs catòdics, s'ha pogut estudiar experimentalment, la seua distància internuclear d'equilibri és 1.060 Å i la seua energia d'enllaç, 2.65 eV.

L'interès a estudiar aquesta molècula radica, per una banda, en el fet que podem estimar la validesa de mètodes aproximats (en comparar-los amb el resultat exacte), per una altra banda, perquè les seues solucions ens proporcionen un conjunt d'orbitals moleculars (MOs) que poden, eventualment, ser utilitzats com a punt de partida per a l'estudi de molècules més complexes (en perfecta analogia amb el paper jugat per l'àtom d'hidrogen respecte dels àtoms polieletrònics).

Cal puntualitzar que al paràgraf anterior *no* s'ha afirmat que puga resoldre's el problema de l' H_2^+ . Hem parlat de nuclis fixos. Hi ha implícita l'aproximació de Born-Oppenheimer. Ara, doncs, l'estudiarem.

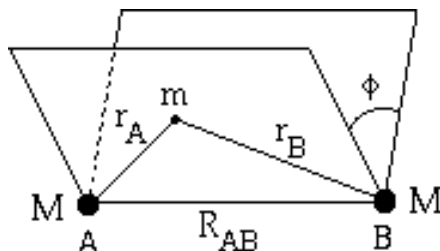


Figura 5.1: Sistema de coordenades per a la molècula ió hidrogen.

Escrivim l'Hamiltonià de l' H_2^+ en unitats atòmiques,² d'acord amb la nomen-

Oppenheimer, és precisament l' H_2^+ , perquè té els nuclis més lleugers possibles. No obstant això, els resultats que se'n deriven són extraordinàriament bons, la qual cosa indica la vàlua d'aquesta aproximació. Per a detalls sobre aquest punt vegeu W. Kolos i L. Wolniewicz [5].

²Si anomenem M a la massa del nucli i m a la de l'electró, la massa del nucli, en unitats atòmiques, és M/m .

clatura de la figura 5.1:

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{2}\frac{m}{M}\nabla_A^2 - \frac{1}{2}\frac{m}{M}\nabla_B^2 - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R_{AB}} \quad (5.1)$$

Aquest Hamiltonià no admet separació de variables i posterior resolució analítica. Fem una primera aproximació al problema considerant que la gran massa dels nuclis, en comparació a la dels electrons, fa que la corresponent energia cinètica siga molt més petita. Aleshores, en una aproximació d'ordre zero, rebutgem aquests termes d'energia cinètica nuclear en l'Hamiltonià $\hat{\mathcal{H}}$, equació (5.1), i obtenim un nou Hamiltonià,

$$\hat{\mathcal{H}}_{el} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R_{AB}} \quad (5.2)$$

el qual descriu el moviment de l'electró sota la influència del camp elèctric generat pels nuclis. Per aquest motiu, l'anomenem Hamiltonià electrònic, malgrat contenir el terme $1/R_{AB}$ de repulsió nuclear. Els termes que hem rebutjat són les energies cinètiques dels nuclis,

$$\hat{T}_N = -\frac{1}{2}\frac{m}{M}(\nabla_A^2 + \nabla_B^2) \equiv -\frac{1}{2}\frac{m}{M}\nabla_N^2 \quad (5.3)$$

de manera que reescrivim l'Hamiltonià (5.1) en la forma:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_{el}(R, r) + \hat{T}_N(R) \quad (5.4)$$

on R representa les coordenades nuclears i r les electròniques. Procedim, doncs, a resoldre:

$$\hat{\mathcal{H}}_{el}(R, r) \Phi_R(r) = E_{el}(R) \Phi_R(r) \quad (5.5)$$

on la dependència de $\hat{\mathcal{H}}_{el}(R, r)$ amb les coordenades R dels nuclis es tradueix tan sols en una dependència amb la distància R_{AB} , com es pot observar en l'equació (5.2).

Com s'ha dit abans, una vegada fixada R_{AB} l'equació (5.5) d'autovalors admet resolució analítica, resolució que va aconseguir Burrau en 1926. Tanmateix, podríem haver-la resolta amb mètodes variacionals aproximats. En la figura 5.2 s'han representat les energies dels dos estats electrònics més estables vs. R_{AB} . El càlcul mostrat en la figura senyala una distància internuclear d'equilibri o de mínima energia al voltant de $R_{AB} \approx 2 \text{ a.u.}$ i, tanmateix, s'obté una energia de dissociació per a aquesta molècula H_2^+ de 2.79 eV, resultat que tan sols difereix un 5 % respecte de l'experimentació.

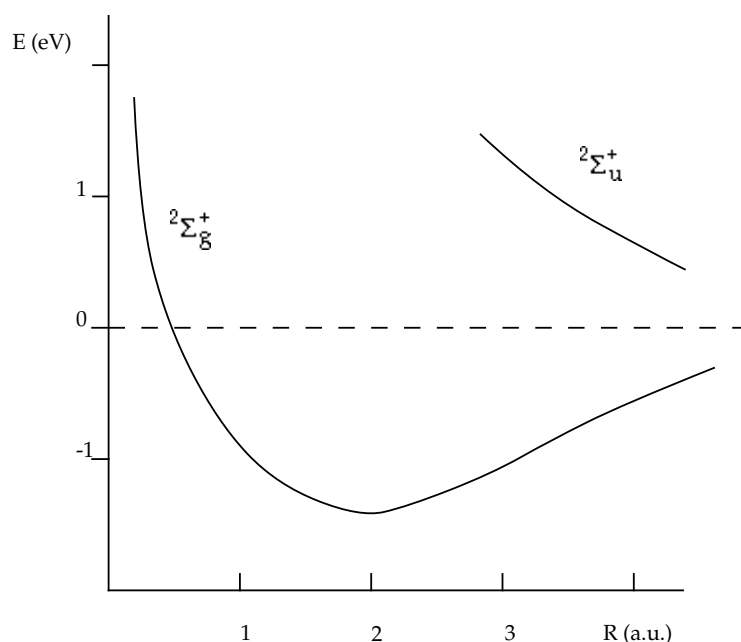


Figura 5.2: Energia electrònica de l' H_2^+ vs. la distància interatòmica.

Una aproximació més completa al problema és l'aproximació de Born-Oppenheimer³ que bàsicament consisteix a cercar una solució per a l'Hamiltonià complet $\hat{\mathcal{H}}$, equació (5.1), en la forma $\Psi(R, r) = \Phi_R(r)\chi(R)$, on $\Phi_R(r)$ és funció pròpia de l'Hamiltonià $\hat{\mathcal{H}}_{el}$, equació (5.5), i $\chi(R)$ és una funció de les coordenades nuclears.⁴

Una factorització $\Phi_R(r)\chi(R)$ de la funció d'ona no és possible de manera *exacta*. Agafem, però, la funció obtinguda $\Phi_R(r)$, multipliquem-la per una funció desconeguda $\chi(R)$ i escrivem que:

$$\hat{\mathcal{H}} \Phi_R(r)\chi(R) \approx E \Phi_R(r)\chi(R) \quad (5.6)$$

és a dir:

$$\hat{\mathcal{H}}_{el}\Phi_R(r)\chi(R) + \hat{T}_N\chi(R)\Phi_R(r) \approx E \Phi_R(r)\chi(R) \quad (5.7)$$

³Una discussió detallada, rigorosa i de lectura no massa difícil al voltant del que implica l'aproximació de Born-Oppenheimer, podeu trobar-la en W. Kolos [4]. Val la pena remarcar que l'abans esmentat error del 5 % en el cas molt desfavorable de l' H_2^+ no pot ser millor resultat.

⁴Amb $\Phi_R(r)$ volem remarcar que *totes* les coordenades, nuclears i electròniques, estan presents en la funció. Nosaltres considerem, però, R com a paràmetres i r com a variables. Aquesta és una classificació purament formal que no afecta la matemàtica.

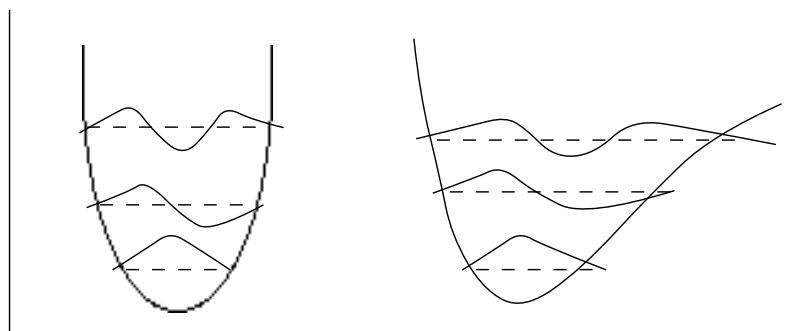


Figura 5.3: Estats vibracionals més baixos d'un oscil·lador harmònic i d'un potencial $E_{el}(R)$.

Multipliquem per $\Phi_R(r)^*$ i integrem sobre les coordenades dels electrons. Amb (5.4), (5.6) i la condició de normalització $\langle \Phi_R(r) | \Phi_R(r) \rangle_r = 1$,

$$E_{el}(R)\chi(R)\langle \Phi_R(r) | \Phi_R(r) \rangle_r + \hat{T}_N\chi(R)\langle \Phi_R(r) | \Phi_R(r) \rangle_r \approx E \chi(R)\langle \Phi_R(r) | \Phi_R(r) \rangle_r \quad (5.8)$$

és a dir,

$$[\hat{T}_N + E_{el}(R)]\chi(R) \approx E \chi(R) \quad (5.9)$$

L'equació (5.9) és l'equació, aproximada, del moviment nuclear. L'autovalor és l'energia total. Cal fer menció que $E_{el}(R)$ fa, en (5.9), el paper d'energia potencial per al moviment nuclear.⁵

L'equació (5.9) pot ser objecte d'una posterior separació de moviments rotacional i vibracional, etc. En resum, la funció d'ona aproximada d'una molècula podem representar-la com:

$$|\Psi\rangle = |rot(nuc)\rangle |vib(nuc)\rangle |elec\rangle |spin(nuc)\rangle |spin(elec)\rangle \quad (5.10)$$

⁵Cal fer notar que per justificar la introducció de l'aproximació de Born-Oppenheimer afirmàvem que les observacions empíriques d'espectroscòpia molecular semblaven indicar que l'energia total d'una molècula pot ser vista com la suma de parts aproximadament independents. Cal matisar aquesta afirmació a la vista de l'equació (5.9). En cada estat electrònic diferent hi ha un potencial $E_{el}(R)$ diferent que fa que les freqüències vibracionals i les constants rotacionals poden ser sensiblement diferents i, per tant, haver una sensible dependència d'aquests paràmetres nuclears amb l'estat electrònic. Ara bé, dins de cada estat electrònic, hom pot reconèixer una clara estructura vibracional i rotacional que pot ser fàcilment interpretada si assumim l'aproximació de Born-Oppenheimer. Aquest és el sentit que cal atorgar-li a aquella frase introductòria.

Les transicions entre estats rotacionals són causades per radiació de microones; entre estats vibracionals, per infraroja; entre estats electrònics, per UV-visible; les radiofreqüències originen les transicions entre estats d'espí nuclear, etc. Com a il·lustració presentem en la figura 5.3 els estats vibracionals més baixos d'un oscil·lador harmònic i els corresponents a un potencial $E_{el}(R)$ típic.

5.1.1 Superfícies d'energia potencial

Com hem indicat en la secció anterior, l'energia electrònica $E_{el}(R)$ determina el moviment dels nuclis, atès que juga el paper d'energia potencial en l'equació d'autovalors de la funció nuclear (equació (5.9)). Per aquest motiu, aquesta funció es també coneguda amb el nom de *superfície d'energia potencial*. Les configuracions d'equilibri nuclear corresponen als mínims d'aquesta funció. Així, les molècules diatòmiques presenten una configuració nuclear d'equilibri en el mínim de la funció $E_{el}(R)$, on R representa la distància entre els nuclis (vegeu la figura 5.3).

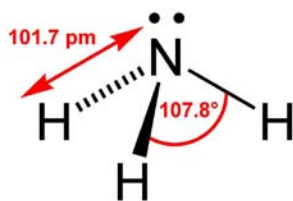


Figura 5.4: Configuració internuclear d'equilibri de l'amoníac.

En molècules poliatòmiques podem trobar, en alguns casos, més d'una configuració nuclear estable. Per exemple, la figura 5.4 mostra la configuració internuclear d'equilibri de l'amoníac, on el nitrogen està per damunt del plànol format pels tres hidrògens. Hi ha, però, una segona configuració igualment estable en la qual el nitrogen està sota aquest plànol. Podem passar d'una configuració a l'altra canviant la posició relativa del nucli de nitrogen, cosa que comporta canvis en les coordenades internes de la molècula. Les dues configuracions nuclears estables corresponen a les coordenades dels dos mínims en la superfície d'energia potencial. Abandonar aquests pous de potencial implica fer créixer l'energia. Entre tots els possibles camins que ens permeten passar d'un pou a l'altre, hi ha un en el qual l'energia que cal anar assolint és la mínima possible. Fent un símil, aquest camí seria la senda menys empinada que ens fa passar des del fons d'una vall al fons de la vall veïna, a través del coll que les separa. En la part esquerra de la figura 5.5 mostrem una superfície d'energia potencial bidimensional amb dos pous, que anomenem *reactant* i *producte*, respectivament. La figura inclou la projecció sobre el plànol base,

en forma de corbes isoenergètiques o corbes de nivell, i una línia de punts que connecta els dos mínims a través del coll que els separa, coll que allí s'e-tiqueta amb el nom *estat de transició*. Aquesta línia de punts representa el camí de mínima energia o *camí de reacció*. El motiu d'aquesta nomenclatura és que podem considerar aquesta transformació com una reacció química que ens fa passar d'una configuració estable a un altra també estable, a través d'un màxim corresponent a l'estat de transició.

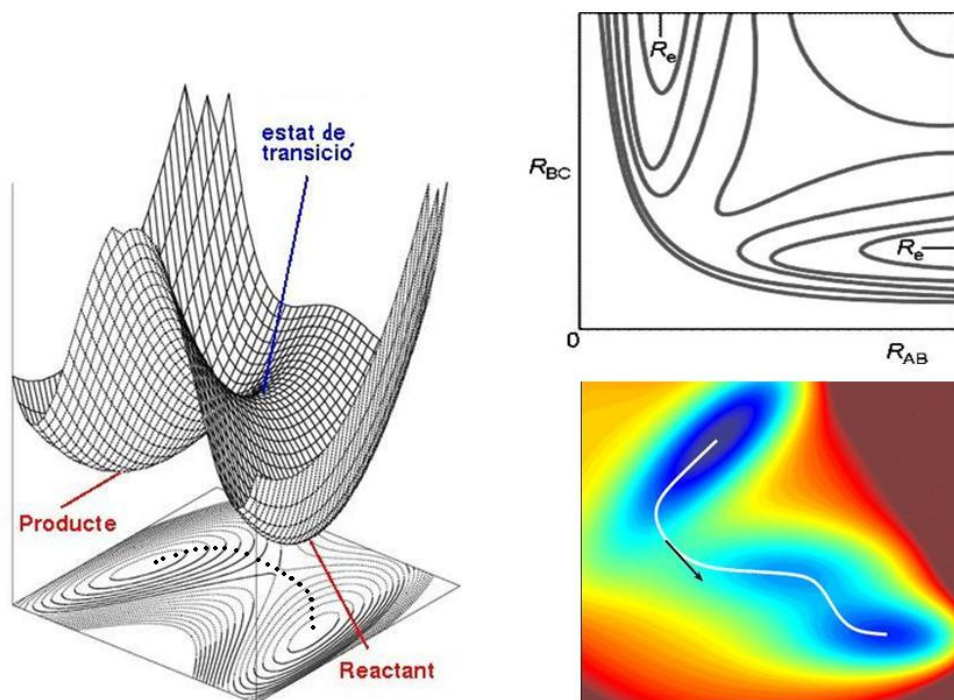


Figura 5.5: Superfícies bidimensionals d'energia potencial.

En la part dreta superior de la figura 5.5 mostrem una superfície d'energia potencial corresponent a la reacció química $H_2 + H \rightarrow H + H_2$, en la qual un àtom d'hidrogen s'aproxima a una molècula d'hidrogen en la direcció de l'eix molecular. Anomenem A , B i C els tres nuclis d'hidrogen. La funció d'energia potencial depèn de dues variables, les distàncies R_{AB} i R_{BC} . Hi ha un pou en la part superior esquerra en el qual els nuclis A i B estan formant una molècula d'hidrogen (R_{AB} petit), mentre que el nucli C està molt lluny (R_{BC} gran). El segon pou està en la part inferior dreta, on els nuclis B i C estan formant la molècula (R_{BC} petit) i el nucli A està molt lluny (R_{AB} gran). Entre els dos pous hi ha un coll que correspon a l'estat de transició.

Finalment, en la part dreta inferior de la figura 5.5 mostrem una superfície d'energia potencial d'una reacció química amb un camí de reacció que passa per un intermediari o *complex activat* i, per tant, per dos estats de transició. El corresponent perfil s'inclou en la figura 5.6, on identifiquem les configuracions estables, corresponents a reactants i productes, amb les etiquetes M_1 i M_2 , el complex excitat amb l'etiqueta C i els dos estats de transició amb TS_1 i TS_2 .

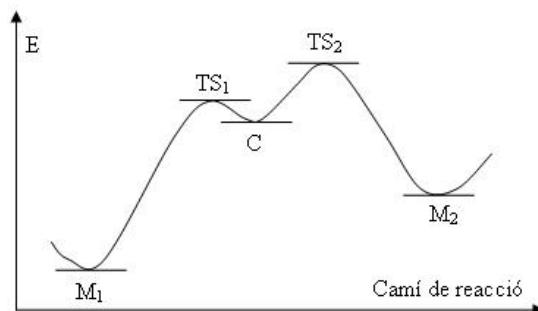


Figura 5.6: Perfil energètic del camí de reacció que passa a través d'un intermediari i, per tant, a través de dos estats de transició.

Veiem doncs, que l'aproximació de Born-Oppenheimer juga un paper clau en la forma en què usualment descrivim les reaccions químiques. Introduïm un darrer exemple complex en la figura 5.7, que correspon a un model recentment proposat per a la fotoisomerització *cis-trans* del retinal. Aquest procés representa la primera etapa en el procés de visió.

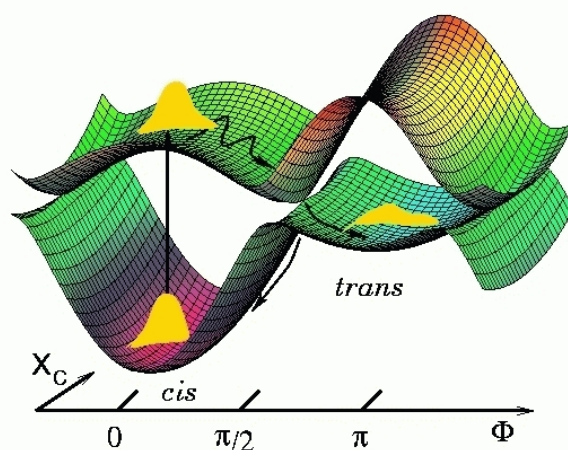


Figura 5.7: Superfícies d'energia potencial de l'estat fonamental i primer excitat del retinal.

En la figura es mostren les superfícies bidimensionals de l'estat fonamental y primer excitat. La reacció fotoquímica s'inicia verticalment per l'absorció d'un fotó que passa des de la configuració d'equilibri de l'estat fonamental a un coll

o estat de transició de l'estat excitat. Aleshores, el sistema evoluciona baixant des del coll al fons de la vall (vegeu figura 5.7). Aquest pou en la superfície d'energia de l'estat excitat o *fotoproducte* es isoenergètic amb una configuració excitada de l'estat fonamental. Veiem a la figura com les dues superfícies s'intersequen en un punt (aquest tipus d'intersecció s'anomena *intersecció cònica*). Aleshores, el sistema pot evolucionar tornant a una configuració excitada de l'estat fonamental, des de la qual evoluciona cap a una nova configuració estable en la superfície d'energia de l'estat fonamental, que es correspon amb la forma *trans* del retinal.

5.2 L'Hamiltonià electrònic

D'ara en avant assumirem implícitament l'aproximació de Born-Oppenheimer i ens centrarem en la problemàtica de la resolució de l'Hamiltonià electrònic $\hat{\mathcal{H}}_{el}$, que escriurem simplement $\hat{\mathcal{H}}$.

L'Hamiltonià electrònic, e.g. equació (5.2), no inclou variables d'espín. Vol dir açò que des del principi hem rebutjat el terme d'interacció espín-orbital. La funció d'ona molecular podrà, doncs, factoritzar-se:

$$\Psi(\tau_1, \tau_2 \cdots \tau_N) = \Phi(r_1, r_2 \cdots r_N) \Sigma(\sigma_1, \sigma_2 \cdots \sigma_N) \quad (5.11)$$

i, de la mateixa manera que en àtoms polieletrònics, parlarem de singulets, doblets, triplets, etc.

En perfecte paral·lisme també amb els àtoms polieletrònics, abordarem, en una primera etapa, la resolució de l'equació de valors propis rebutjant les repulsions intereletròniques que impedeixen la separació de variables. Tenim, aleshores, un problema de partícules independents. De la mateixa manera que en el cas atòmic, en el qual la simetria del terme d'energia potencial determinava la simetria dels orbitals atòmics (AOs), en el cas molecular, la simetria de l'esmentat potencial (és a dir, la simetria de l'esquelet molecular) determina la simetria dels orbitals moleculars (MOs).

La consideració de partícules, reals o efectives, independents permet parlar de *configuració electrònica* en molècules (e.g. $\sigma_g^2 \sigma_u^2 \pi_{xy}^3 \cdots$) de la mateixa manera que parlàvem de *configuració electrònica* en àtoms (e.g. $1s^2 2s^2 2p^3 \cdots$).

En el cas atòmic, tot i que és possible resoldre el problema d'un electró en el camp potencial del nucli, no se solen utilitzar les funcions de l'hidrogen

per als àtoms polieletrònics (recordeu la discussió que férem al capítol 3 al voltant de l'apantallament de l'atracció nuclear que sobre un electró donat produeix la presència de la resta d'electrons). Molt sovint, en la pràctica, en lloc dels orbitals hidrogenoides s'utilitzen orbitals anomenats de Slater, que d'alguna forma tenen en compte aquestes pantalles, o simplement funcions gaussianes, per la major senzillesa en el càlcul d'integrals. Allò que cal no deixar d'incloure és la simetria (orbitals s, p, d, ...). De la mateixa manera, tampoc en molècules és essencial la resolució exacta del problema d'un electró en el camp potencial creat pels nuclis. Cal, això sí, respectar la simetria derivada de la geometria de l'esquelet molecular.

5.3 Molècules lineals

El moment \hat{L}_z és una constant de moviment: $[\hat{\mathcal{H}}, \hat{L}_z] = 0$

Escrivim l'Hamiltonià electrònic molecular:⁶

$$\hat{\mathcal{H}} = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_{\mu} \nabla_{\mu}^2 + \sum_{\mu > \nu} \frac{1}{r_{\mu\nu}}}_{\hat{\mathcal{H}}_0} - \underbrace{\sum_{\mu, k} \frac{z_k}{r_{\mu k}}}_{\hat{\mathcal{H}}_1} \quad (5.12)$$

Adonem-nos que $\hat{\mathcal{H}}_0$ té la mateixa expressió que l'Hamiltonià de l'àtom polieletrònic en el qual s'ha eliminat el terme d'atracció nucli-electró. Aleshores, si l'Hamiltonià d'un àtom polieletrònic commuta amb \hat{L}^2 i \hat{L}_z , amb més motiu ho farà $\hat{\mathcal{H}}_0$. La qüestió és saber si $[\hat{\mathcal{H}}_1, \hat{L}^2] = 0$ i si $[\hat{\mathcal{H}}_1, \hat{L}_z] = 0$.

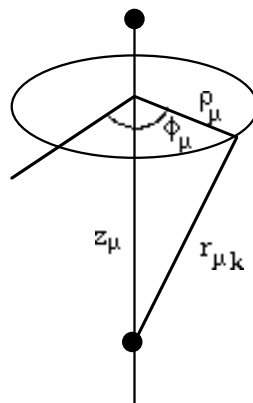


Figura 5.8: Coordenades cilíndriques.

⁶Ometem escriure el terme de repulsió internuclear per ser constant.

Tenim que:⁷

$$r_{\mu k} = \sqrt{z_{\mu}^2 + \rho_{\mu}^2} \quad (5.13)$$

$$\hat{L}_{z\mu} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi_{\mu}} \quad (5.14)$$

Aleshores, òbviamment $[\hat{\mathcal{H}}_1, \hat{L}_{z\mu}] = 0$, i, en conseqüència,

$$[\hat{\mathcal{H}}_1, \hat{L}_z] = 0 \quad (5.15)$$

En canvi, podem comprovar que $[\hat{\mathcal{H}}_1, \widehat{L^2}] \neq 0$. Únicament el nombre quàntic associat a la component z , $\Lambda = 0 \pm 1 \pm 2 \dots$ és un bon nombre quàntic per a molècules diatòmiques.⁸ Aleshores classifiquem els estats moleculars com Σ , Π , Δ , etc. segons el valor $\Lambda = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$ del nombre quàntic. Igualment, classifiquem els estats de l' H_2^+ o MOs, però els escrivim utilitzant lletres minúscules per tal de distingir entre MO i funció polieletrònica. Tenim, doncs: σ , π , δ , etc. per a $\Lambda = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$. Si la molècula és centrosimètrica, afegim l'etiqueta g/u si la funció, o el MO, no canvia de signe (g) o sí que canvia (u) en canviar el signe a totes les coordenades. Per a molècules centrosimètriques tenim doncs MOs com ara σ_g , π_u , etc.

L'obtenció del termes moleculars ^{2S+1}X (on $X = \Sigma, \Pi, \Delta \dots$ si $|\Lambda| = 0, 1, 2 \dots$), a partir de les configuracions d'orbitals moleculars, segueix el mateix procediment que en àtoms.⁹ Per exemple, en la configuració $\sigma\pi$ considerem l'acoblament orbital $\sigma \otimes \pi = \Pi$ i el d'espín $1/2 \otimes 1/2 = 1 + 0$, que donen lloc als

⁷Noteu que en (5.13) z_{μ} fa referència a la coordenada z de l'electró μ .

⁸Per a lectors familiaritzats amb la teoria de grups de simetria aquest és un resultat trivial. L'àtom té simetria K_h mentre que les molècules lineals són $C_{\infty v}$ o $D_{\infty h}$. En fer una reducció de simetria des de K_h fins a $C_{\infty v}$ (o $D_{\infty h}$) hi ha un desdoblament de les bases de les representacions irreductibles de K_h (que són precisament les autofuncions $\{Y_{LM}\}$, de $\widehat{L^2}$). Aleshores, no podrà ser possible que $[\hat{\mathcal{H}}_1, \widehat{L^2}] = 0$. Al contrari, la simetria axial es manté: $[\hat{\mathcal{H}}_1, \hat{L}_z] = 0$. Com que les representacions irreductibles de $C_{\infty v}$ o $D_{\infty h}$ són bidimensionals (excepte Σ ($\Lambda = 0$)) i les bases d'aquestes representacions irreductibles (ϕ_{Λ} , $\phi_{-\Lambda}$) són pròpies de \hat{L}_z , caldrà que l'energia siga funció del mòdul $|\Lambda|$ del nombre quàntic associat amb \hat{L}_z .

⁹Cal tenir present que els MOs estan etiquetats pel mòdul del número quàntic Λ de la component z del moment angular i que la component z total en un sistema polieletrònic és la suma escalar de les components dels electrons. Així, a partir de $|\Lambda_1|$ i $|\Lambda_2|$ obtenim $\Lambda_1 + \Lambda_2$, $\Lambda_1 - \Lambda_2$, $-(\Lambda_1 - \Lambda_2)$ i $-(\Lambda_1 + \Lambda_2)$. Per exemple, si tenim un electró en orbital π i un altre en un orbital δ , l'acoblament $\pi \otimes \delta \equiv (\pm 1) \otimes (\pm 2) \rightarrow 3, 1, -1, -3 \equiv (\pm 1) \oplus (\pm 3) = \Pi \oplus \Phi$. En segones potències cal tenir present les components simètriques/antisimètriques que deriven de la permutació de partícules idèntiques: $(\pm \Lambda) \otimes (\pm \Lambda) = 0^+ \oplus [0^-] \oplus (\pm 2\Lambda)$. Per exemple, $\pi \otimes \pi = \Sigma^+ + [\Sigma^-] + \Delta$. Fixem-nos que la funció antisimètrica de dos electrons amb $\Lambda = 0$,

termes $^1\Pi$ i $^3\Pi$. La configuració π^2 implica dos electrons en la mateixa subcapa, cosa que fa intervenir el principi d'antisimetria de Pauli. De la mateixa manera que amb àtoms, determinarem primer els termes de la configuració π^2 sense fer ús de la simetria i, tot seguit, exposarem un procediment simple, basat en la simetria, que permet calcular-los amb un esforç mínim. Tenim dos electrons equivalents ($m_\ell = \pm 1$, $m_s = \pm 1/2$). Construïm la taula següent d'acoblaments de moments angulars compatibles amb el principi de Pauli:

$m_\ell(1)$	$m_s(1)$	$m_\ell(2)$	$m_s(2)$	<table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"> <tr><td>1α</td><td>-1α</td></tr> <tr><td>1β</td><td>-1β</td></tr> </table>	1α	-1α	1β	-1β	M_L	M_S	símbol
1α	-1α										
1β	-1β										
1	1/2	-1	1/2	<table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"> <tr><td>x</td><td>x</td></tr> <tr><td></td><td></td></tr> </table>	x	x			0	1	○
x	x										
1	1/2	1	-1/2	<table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"> <tr><td>x</td><td></td></tr> <tr><td>x</td><td></td></tr> </table>	x		x		2	0	●
x											
x											
1	1/2	-1	-1/2	<table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"> <tr><td>x</td><td></td></tr> <tr><td></td><td>x</td></tr> </table>	x			x	0	0	○
x											
	x										
-1	1/2	1	-1/2	<table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"> <tr><td></td><td>x</td></tr> <tr><td>x</td><td></td></tr> </table>		x	x		0	0	◇
	x										
x											
-1	1/2	-1	-1/2	<table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"> <tr><td></td><td>x</td></tr> <tr><td></td><td>x</td></tr> </table>		x		x	-2	0	●
	x										
	x										
1	-1/2	-1	-1/2	<table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"> <tr><td></td><td></td></tr> <tr><td>x</td><td>x</td></tr> </table>			x	x	0	-1	○
x	x										

La columna amb el símbol que ens ajuda a organitzar els resultats:

◇ → $M_L = 0$ $M_S = 0$ → $M_L = 0$ $S = 0$

● → $M_L = \pm 2$ $M_S = 0$ → $M_L = \pm 2$ $S = 0$

○ → $M_L = 0$ $M_S = -1, 0, 1$ → $M_L = 0$ $S = 1$

amb la qual cosa determinem els termes: $^1\Sigma$, $^1\Delta$ i $^3\Sigma$.

$\Psi_A = e^{i\Lambda\alpha_1} e^{-i\Lambda\alpha_2} - e^{-i\Lambda\alpha_1} e^{i\Lambda\alpha_2}$ canvia de signe sota l'acció d'un plànol de simetria σ_v (des de $\sigma_v\alpha_i = -\alpha_i$ se segueix que $\sigma_v\Psi_A = -\Psi_A$) per això etiquetem aquest estat Σ^- amb el superíndex "−", mentre que la funció simètrica $\Psi_S = e^{i\Lambda\alpha_1} e^{-i\Lambda\alpha_2} + e^{-i\Lambda\alpha_1} e^{i\Lambda\alpha_2}$ no canvia, per això l'etiquetem Σ^+ .

La teoria de grups ens indica, en les segones potències (e.g. π^2), les components simètriques/antisimètriques que deriven de la permutació de partícules idèntiques. Recordem que els MOs estan etiquetats pel mòdul del nombre quàntic Λ de la component z del moment angular i que la component z total en un sistema polieletrònic és la suma escalar de les components dels electrons. Tenim que: $(\pm\Lambda) \otimes (\pm\Lambda) = 0^+ \oplus [0^-] \oplus (\pm 2\Lambda)$. Per exemple, per a l'acoblament orbital que ens ocupa tenim que: $\pi \otimes \pi = \Sigma^+ + [\Sigma^-] + \Delta$ i el d'espín $1/2 \otimes 1/2 = 1 + [0]$. El principi de Pauli sols en permet construir els termes $^3\Sigma^-$, $^1\Sigma^+$, $^1\Delta$.

La configuració $2\pi 3\pi$ no implica dos electrons en la mateixa subcapa, per tant, els termes a què dóna lloc són $^3\Sigma^-$, $^1\Sigma^-$, $^3\Sigma^+$, $^1\Sigma^+$, $^3\Delta$, $^1\Delta$. Finalment considerem la configuració $\sigma\pi^2$. La primera subcapa dóna lloc a $^2\Sigma^+$, la segona a $^3\Sigma^-$, $^1\Sigma^+$, $^1\Delta$, i en acoblar-ho tot obtenim $^4\Sigma^-$, $^2\Sigma^-$, $^2\Sigma^+$ i $^2\Delta$.

5.3.1 Resolució variacional de la molècula ió H_2^+

Aplicarem el mètode de les variacions lineals, secció 3.2.3. Com a base de funcions triem un orbital atòmic $1s$ de l'hidrogen centrat en el nucli esquerre (ϕ_A) i un altre centrat al nucli dret (ϕ_B). La funció d'ona (MO) serà:

$$\psi = c_A\phi_A + c_B\phi_B \quad (5.16)$$

Es tracta de trobar (c_A , c_B) que fan mínim:

$$E(c_A, c_B) = \frac{\langle \psi | \hat{\mathcal{H}} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (5.17)$$

Tenint en compte que:

1. per una pura qüestió de simetria, $\langle \phi_A | \hat{\mathcal{H}} | \phi_A \rangle = \langle 1s_A | \hat{\mathcal{H}} | 1s_A \rangle = \langle 1s_B | \hat{\mathcal{H}} | 1s_B \rangle = \langle \phi_B | \hat{\mathcal{H}} | \phi_B \rangle = H_{AA} = H_{BB}$
2. els AOs estan normalitzats: $\langle 1s_A | 1s_A \rangle = \langle 1s_B | 1s_B \rangle = 1$
3. anomenem $S_{AB} = \langle \phi_A | \phi_B \rangle = S_{BA}$ i $H_{AB} = \langle \phi_A | \hat{\mathcal{H}} | \phi_B \rangle = H_{BA}$

$$E(c_A, c_B) = \frac{(c_A^2 + c_B^2)H_{AA} + 2c_Ac_BH_{AB}}{c_A^2 + c_B^2 + 2c_Ac_BS_{AB}} \quad (5.18)$$

Derivem parcialment (5.18) respecte de c_A i igualem a zero. A continuació, derivem parcialment (5.18) respecte de c_B i igualem a zero. Obtenim així un sistema homogeni de dues equacions:

$$\begin{aligned} c_A(H_{AA} - E) + c_B(H_{AB} - S_{AB}E) &= 0 \\ c_A(H_{AB} - S_{AB}E) + c_B(H_{AA} - E) &= 0 \end{aligned} \quad (5.19)$$

compatible si el determinant següent val zero:

$$\begin{bmatrix} (H_{AA} - E) & (H_{AB} - S_{AB}E) \\ (H_{AB} - S_{AB}E) & (H_{AA} - E) \end{bmatrix} = 0 \quad (5.20)$$

L'equació (5.20) dóna lloc a dues possibles solucions per a l'energia:

$$E_{\pm} = \frac{H_{AA} \pm H_{AB}}{1 \pm S_{AB}} \quad (5.21)$$

La substitució de cadascuna de les solucions (5.21) en (5.19) ens proporciona les funcions d'ona associades, que, després de la normalització, resulten ser:

$$\psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S_{AB})}}(1s_A \pm 1s_B) \quad (5.22)$$

La funció ψ_+ l'escrivim $\sigma_g(1s)$, mentre que ψ_- l'escrivim $\sigma_u^*(1s)$, on l'asterisc s'inclou per a indicar que es tracta d'una funció antienllaçant, és a dir, una funció, l'energia de la qual (E_-) és superior a la de les funcions de base.¹⁰

Les integrals implicades en el càlcul de l'energia poden ser exactament avaluades si utilitzem coordenades elíptiques, donant lloc a les següents expressions:¹¹

$$\begin{aligned} S_{AB} &= e^{-R} \left(1 + R + \frac{R^2}{3} \right) \\ H_{AA} &= -\frac{1}{2} - \frac{1}{R} (1 - e^{-2R}(1 + R)) \\ H_{AB} &= -\frac{S_{AB}}{2} - e^{-R}(1 + R) \end{aligned}$$

Podem calcular ara les energies orbitals enllaçants i antienllaçants, $E_{\pm}(R) + \frac{1}{R}$, i observar que E_+ presenta un mínim cap a $R \approx 2.5 \text{ a.u.}$ (vegeu figura 5.9). En aquesta configuració internuclear, la diferència entre l'energia de l'orbital enllaçant i antienllaçant resulta ser $\Delta E = E_- - E_+ \approx 0.28 \text{ a.u.}$ En la figura 5.10 representem esquemàticament aquest resultat juntament amb les representacions dels corresponents orbitals $\sigma_g(1s)$ enllaçant (ψ_+) i $\sigma_u^*(1s)$ antienllaçant (ψ_-).

¹⁰Un lector familiaritzat amb la teoria de grups de simetria hauria pogut predir (5.22) sense necessitat de fer cap càlcul. El centre d'inversió molecular obliga a tenir funcions simètriques o antisimètriques respecte de l'intercanvi de $1s_A$ i $1s_B$. Portant (5.22) a (5.17) obtenim (5.21). En altres problemes més complexos, la teoria de grups simplificarà però no deixarà, en general, el problema completament resolt.

¹¹Per a detalls veure e.g. Lowe [6] cap. 7.

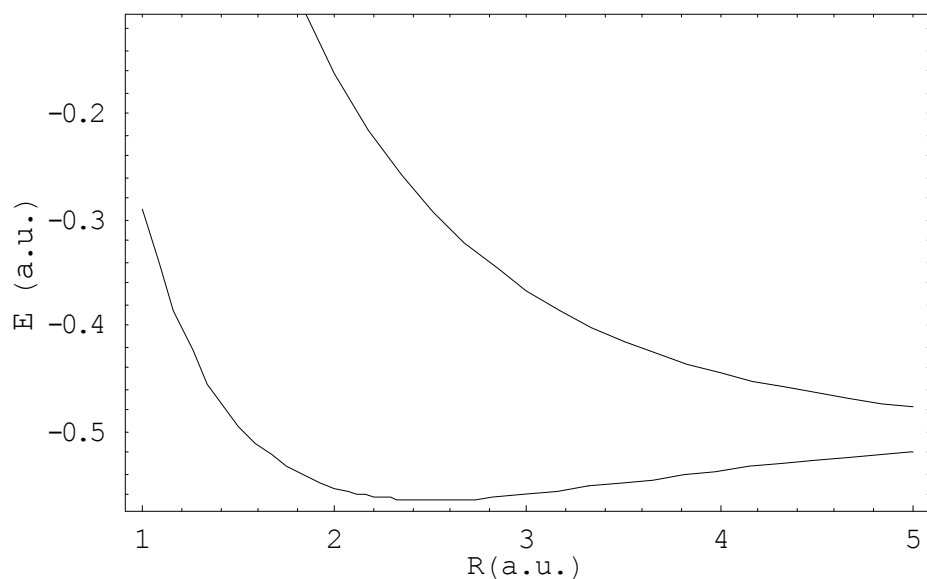


Figura 5.9: Representació de les energies $E_{\pm}(R)$ vs. R . Les dues magnituds venen expressades en $a.u.$

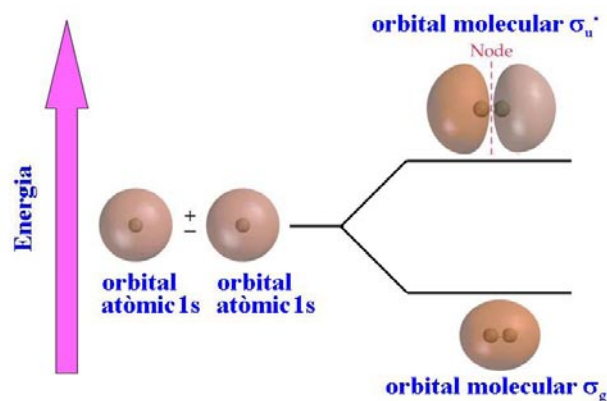


Figura 5.10: Orbitals moleculars enllaçant $\sigma_g(1s)$ i antienllaçant $\sigma_u^*(1s)$.

A la vista del teorema de McDonald, capítol 3, podriem intentar cercar variacionalment també estats excitats. Farem ús d'una base d'orbitals atòmics excitats.

A la secció 5.2 havíem discutit que la simetria de l'esquelet molecular determina la simetria de les funcions d'ona. Les solucions (5.22) són una confirmació del que acabem de dir. Serà convenient, doncs, utilitzar en el càlcul variacional funcions de simetria adequada. En altres paraules, en lloc de començar amb els AOs centrats en un nucli o un altre, partirem de combinacions lineals

adaptades a la simetria (orbitals de simetria, SOs). Aleshores partirem de combinacions com ara:

$$\begin{aligned}
 \sigma_g(1s) &= 1s_A + 1s_B \\
 \sigma_u(1s) &= 1s_A - 1s_B \\
 \sigma_g(2s) &= 2s_A + 2s_B \\
 \sigma_u(2s) &= 2s_A - 2s_B \\
 &\dots \\
 \sigma_g(2p_z) &= 2p_{zA} + 2p_{zB} \\
 \sigma_u(2p_z) &= 2p_{zA} - 2p_{zB} \\
 &\dots \\
 \pi_g(2p_x) &= 2p_{xA} - 2p_{xB} \\
 \pi_g(2p_y) &= 2p_{yA} - 2p_{yB} \\
 \pi_u(2p_x) &= 2p_{xA} + 2p_{xB} \\
 &\dots
 \end{aligned}
 \tag{5.23}$$

Si utilitzem els orbitals (5.23) com a punt de partida i construïm el determinant variacional (similar a (5.20) però amb la base (5.23)), podríem comprovar que l'esmentat determinant queda bloquejat per simetries:¹²

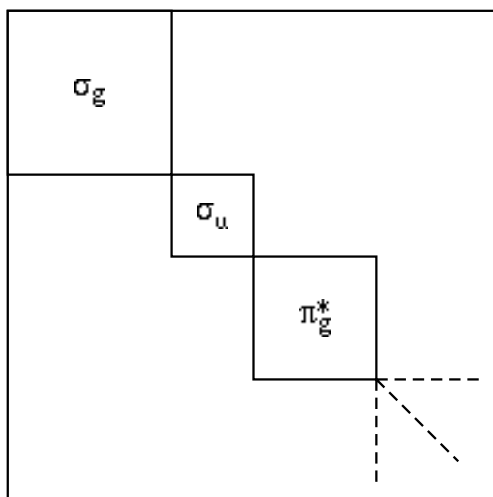


Figura 5.11: Determinant variacional expandit en una base de SOs.

En altres paraules, únicament es combinen variacionalment orbitals amb la mateixa simetria. Què vol dir açò? Vol dir, per exemple, que el MO σ_g de

¹²Una explicació d'aquest fet la podeu trobar en la secció *Integrals que s'anul·len* dels apunts de *Teoria de grups de simetria*.

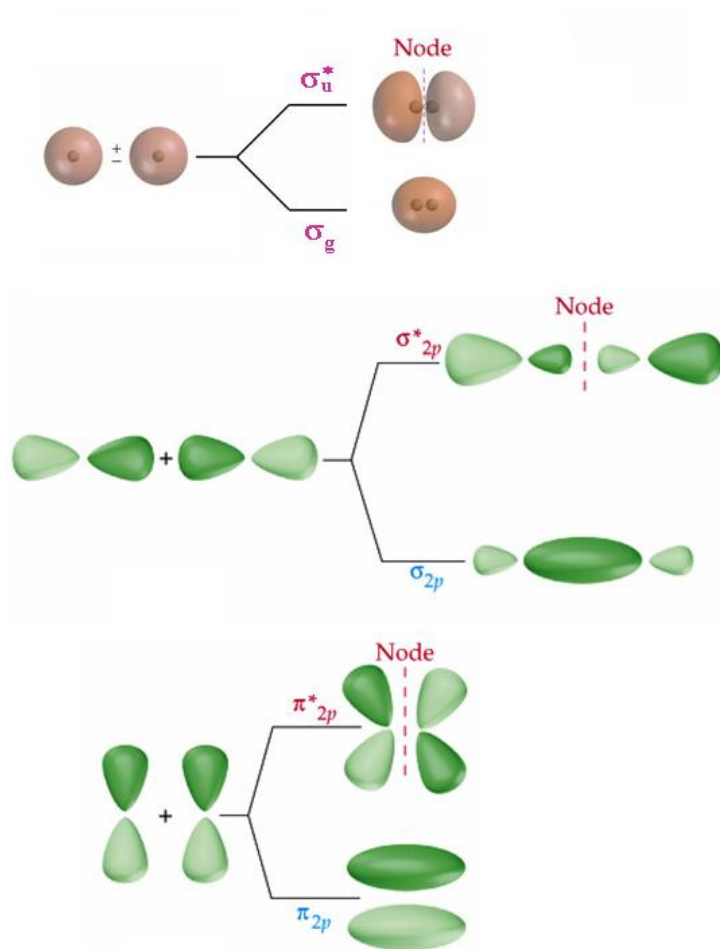


Figura 5.12: Orbitals moleculars σ i π enllaçants i antienllaçants.

més baixa energia no serà exactament $\sigma_g(1s)$, perquè es mesclarà amb $\sigma_g(2s)$, $\sigma_g(2p_z)$, $\sigma_g(3s)$, etc. Resulta, però, que el valor de l'element diagonal ($\sigma_g(2s)$, $\sigma_g(2s)$), (o de l'element diagonal ($\sigma_g(2p_z)$, $\sigma_g(2p_z)$) etc.) és molt distant de l'element ($\sigma_g(1s)$, $\sigma_g(1s)$). La teoria de pertorbacions (capítol 3) ens diu que si hi ha diferències notables entre els elements diagonals, la mescla (originada per la presència dels elements extradiagonals –pertorbacions de segon ordre–) serà poc important: *la mescla dels orbitals de base és poc important si tenen energies orbitals molt diferents*. Podem resumir aquestes consideracions en el (conegut) diagrama d'energies d'orbitals moleculars (vegeu la figura 5.13). Cal fer notar que el diagrama de la figura 5.13 és el diagrama de MOs de la molècula H_2^+ .

En perfecte paral·lisme amb el model de partícules independents per a àtoms polieletrònics, un model similar per a molècules diatòmiques ens porta també

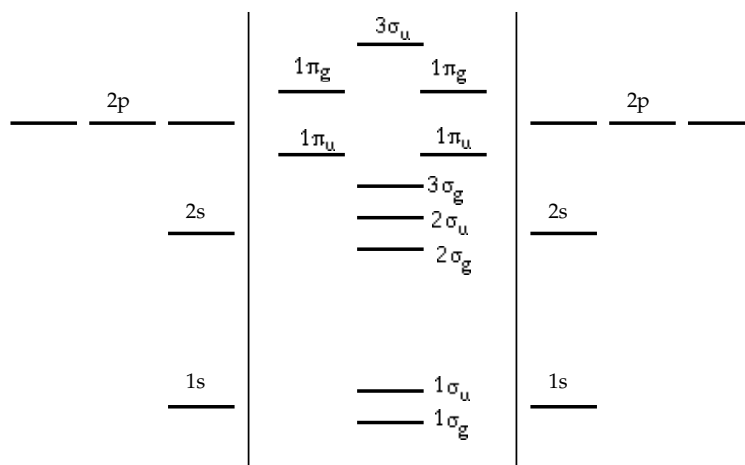


Figura 5.13: Diagrama d'energies d'orbitals moleculars.

al concepte de *configuració de MOs* però per a molècules. I, com en el cas dels àtoms, posarem fletxes, de dos en dos ($\uparrow\downarrow$), en cada orbital. Tantes fletxes com electrons hi ha a la molècula.

Una última cosa: com a conseqüència del fet que les energies orbitals dels diferents àtoms polieletrònics són distintes (a causa de la distinta càrrega nuclear que tenen els diferents àtoms), l'ordenació de les energies dels MOs també podrà variar d'una molècula a una altra. Així, per exemple, al cas del B_2 trobem que $\epsilon(3\sigma_g) > \epsilon(1\pi_u)$, mentre que al cas del F_2 , l'ordenació és a l'inrevés.¹³

5.3.2 La molècula H_2 . Correlació electrònica en molècules

La molècula d' H_2 juga el mateix paper en molècules que l'àtom d'heli juga en àtoms polieletrònics. Totes les característiques essencials de l'enllaç químic, entés aquest com una compartició d'un parell d'electrons (concepció clàssica d'enllaç químic de Lewis), hi són presents.

D'acord amb la subsecció anterior, la configuració electrònica de l'estat fonamental de l' H_2 serà σ_g^2 . Dos electrons amb espins oposats són assignats a un mateix orbital. La funció d'ona polieletrònica serà:

$$\Psi(\tau_1, \tau_2) = \sigma_g(r_1)\sigma_g(r_2) \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) - \beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)] \quad (5.24)$$

¹³Per a més detalls sobre aquestes qüestions vegeu e.g. Lowe [6] o Pilar [8].

on, recordem $\sigma_g = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}(s_A + s_B)$.

Reescriuim la part orbital de (5.24), especificant els AOs,

$$\begin{aligned} \Phi^{MO}(r_1, r_2) &= \frac{1}{2(1+S)} \underbrace{[s_A(r_1)s_A(r_2) + s_B(r_1)s_B(r_2)]}_{\Phi_{ion}} + \\ &+ \underbrace{[s_A(r_1)s_B(r_2) + s_B(r_1)s_A(r_2)]}_{\Phi_{cov}} \end{aligned} \quad (5.25)$$

L'equació (5.25) mostra que la funció d'ona d'orbitals moleculars dóna el mateix pes a funcions iòniques Φ_{ion} (que assignen els dos electrons a un mateix AO) que a les funcions covalents Φ_{cov} (que assignen un electró en cada AO).

Per a construir l'equació (5.24) o (5.25) no hem fet cap hipòtesi sobre la distància interatòmica R . És clar que si $R \rightarrow \infty$, caldria dissociar dos àtoms d'hidrogen neutres. Aquest no és el cas si utilitzem una funció d'orbitals moleculars, equació (5.24). Diem, doncs, que Φ^{MO} dóna lloc a una descripció fins i tot qualitativament incorrecta del límit de dissociació.

Si eliminem les *indesitjables* formes iòniques de (5.25), la funció d'ona polieletrònica s'escriurà:

$$\begin{aligned} \Phi^{VB}(r_1, r_2) &= N \{ [s_A(r_1)s_B(r_2) + s_B(r_1)s_A(r_2)] \times \\ &\times [\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) - \beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)] \} \end{aligned} \quad (5.26)$$

El subíndex VB (*valence bond*) fa referència a l'anomenada teoria d'enllaços de valència de Heitler-London.¹⁴

Hom podria obtenir una millor funció per a l'estat fonamental de l' H_2 amb l'ajut d'un paràmetre variacional addicional. Escriuim:

$$\Psi = \Psi_{cov} + \lambda \Psi_{ion} \quad (5.27)$$

El paràmetre variacional λ serà diferent per a cada valor de la distància internuclear. En particular, el principi variacional ha de conduir a $\lambda(R = \infty) = 0$.

¹⁴La generalització de Slater-Pauling d'aquest mètode consisteix bàsicament a assignar la funció d'ona molecular com un producte (antisimetritzat) d'orbitals atòmics i funcions d'enllaç, $((\phi_a\phi_b + \phi_b\phi_a)(\alpha\beta - \beta\alpha))$. Així, per exemple, la funció d'ona VB de l'hidrur de liti és $\Psi = N(|1s_{Li}1\bar{s}_{Li}2s_{Li}1\bar{s}_H| - |1s_{Li}1\bar{s}_{Li}2\bar{s}_{Li}1s_H|)$. Per a més detalls vegeu, e.g. Fayard [2] p. 169 ss o Pilar [8] p. 514 ss.

A la mateixa solució (5.27) podríem confluïr des d'una perspectiva MO, si escrivim:

$$\Psi = \Psi_{11} + \mu\Psi_{22} \quad (5.28)$$

on Ψ_{11} es correspon amb la configuració σ_g^2 , Ψ_{22} amb la configuració σ_u^2 , i μ és el paràmetre variacional.

Si els electrons foren partícules independents, la funció MO, equació (5.25), seria la funció del sistema polieletrònic, ja que proporciona equiprobabilitat de qualsevol distribució electrònica del sistema (independència de moviments). Si la repulsió intereletrònica fóra major (per exemple, si la càrrega dels electrons fóra el doble) l'ocurrència de distribucions electròniques iòniques seria altament improbable. La situació física real fa que hi haja una determinada correlació del moviment dels electrons (major a menor distància interatòmica i zero si $R \rightarrow \infty$), la qual és responsable d'un cert balanç entre formes iòniques i covalents de la funció d'ona. Si partim d'una funció tipus MO, direm que la correlació disminueix el pes les formes iòniques. Per a molècules amb més de dos electrons, la correlació afavoreix aquelles distribucions en les quals hi ha màxima multiplicitat d'espín en cada centre. Per exemple, afavoreix $[(s_A\alpha p_A\alpha)(s_B\beta p_B\beta)]$ sobre $[(s_A\alpha p_A\beta)(s_B\alpha p_B\beta)]$.¹⁵

5.4 Molècules poliatòmiques

El tractament MO per a molècules poliatòmiques segueix el mateix patró que per a diatòmiques:

1. Calculem els SOs (orbitals de simetria) a partir dels AOs. La simetria a la qual fem referència és la de l'esquelet molecular.¹⁶
2. Elegim la configuració electrònica molecular (funció d'ordre zero).
3. Apliquem Hartree-Fock o qualsevol altre mètode variacional de càlcul.

El càlcul sistemàtic dels SOs requereix de tècniques de teoria de grups de simetria, encara que en algun cas senzill es poden obtenir per inspecció. Considerem, per exemple, la molècula d'aigua i fem intervenir els AOs $2s$, $2p$ de

¹⁵Per a una primera aproximació al problema de la correlació electrònica recomanem la lectura de l'article de Spiegelmann et al.[10].

¹⁶L'adaptació d'una base d'orbitals a la simetria molecular pot ser realitzada amb l'ajut d'operadors de projecció sobre les representacions irreductibles del grup puntual de simetria molecular. Vegeu els apunts de *Teoria de grups de simetria* per a un major aprofundiment en aspectes pràctics de com construir els SOs.

l'oxigen i $1s(H_1)$, $1s(H_2)$ dels hidrògens. En la figura 5.14 mostrem la molècula d'aigua orientada en els eixos de coordenades.

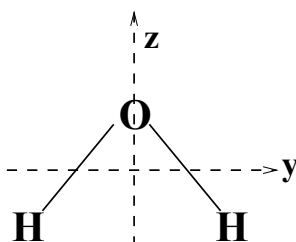


Figura 5.14: Molècula d'aigua orientada en els eixos de coordenades.

Aquesta molècula presenta un eix de simetria C_2 (rotació d'angle π al voltant de l'eix z) i dos plànols de simetria σ_{xz} , σ_{yz} . En la següent taula recollim el comportament dels AOs de l'oxigen enfront de les tres operacions de simetria, que de vegades els deixa inalterats, de vegades els canvia el signe (podem imaginar els orbitals p com dues esferes tangents de signe contrari).

orbitals	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}	Simetria
$2s$	1	1	1	a_1
$2p_z$	1	1	1	a_1
$2p_x$	-1	1	-1	b_1
$2p_y$	-1	-1	1	b_2

Els AOs dels hidrògens no estan adaptats a la simetria. Per exemple, C_2 converteix $1s(H_1)$ en $1s(H_2)$. És immediat, però, comprovar que les combinacions $\phi_{\pm} = 1s(H_1) \pm 1s(H_2)$ presenten simetries a_1 i b_2 , respectivament.

Aleshores formem orbitals de simetria SOs combinant orbitals amb idèntica simetria. Així, combinem $2p_y$ amb ϕ_- ($2p_y \pm \phi_-$) formant un SO enllaçant i un altre SO antienllaçant, tots dos de simetria b_2 (vegeu figura 5.15).

De manera anàloga procedirem amb la simetria a_1 . En aquest cas però, hi ha dos AOs de l'oxigen amb la mateixa simetria: $2s$ i $2p_z$. Podem formar dos nous orbitals $h_{\pm} = 2s \pm 2p_z$ de la mateixa simetria a_1 . Un dels quals (h_+) concentra la càrrega en la direcció dels hidrògens i l'altre (h_-) la concentra en direcció contrària. Combinem doncs $h_+ \pm \phi_+$ per obtenir un parell d'orbitals enllaçant/antienllaçant de simetria a_1 (vegeu figura 5.15).

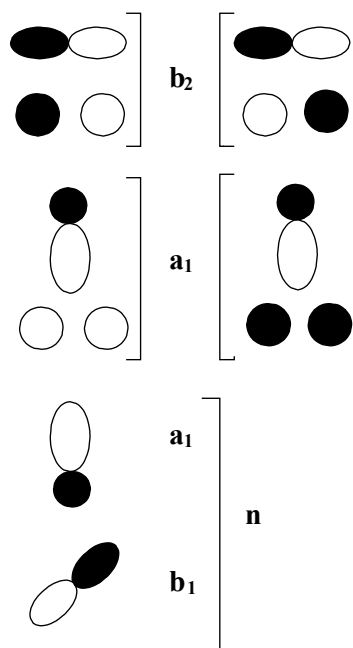


Figura 5.15: Orbitals de simetria de la molècula d'aigua.

L'orbital $2p_x$ no pot combinar-se amb els orbitals $1s$ dels hidrogen per presentar diferent simetria. Tampoc h_- combina. En assignar electrons a orbitals, aquests, com la resta de SOs, presenten doble ocupació i per això parlem de *parells solitaris* no enllaçants en l'oxigen. Diem que la molècula d'aigua presenta dos orbitals enllaçants i també dos parells solitaris no enllaçants ocupats, així com dos orbitals antienllaçants no ocupats.

En la pràctica computacional, triat un conjunt de funcions de base (que pot ser més extens que la base mínima orbital comentada a l'exemple anterior) s'adapta a la simetria de manera automàtica i, amb la base adaptada de simetria, construïm els blocs de la matriu Hamiltoniana amb diferents simetries i es procedeix finalment a la resolució separada de cada bloc.

El tractament VB també és similar al que hem comentat per a l' H_2 . Hi ha, però, un aspecte en el qual valdria la pena aprofundir un poc més. Recordem que déiem que, essencialment, el tractament VB considera una funció producte (antisimetritzat) d'orbitals atòmics i funcions d'enllaç. Hom pot reconèixer, doncs, les configuracions electròniques dels àtoms individuals *en la molècula*. Sembla immediat pensar que per a descriure la configuració molecular fonamental cal incorporar, en la funció d'ona, les configuracions fonamentals atò-

miques. Aquest **no** és sempre el cas. Per exemple, a l'estat fonamental del BF_3 la configuració electrònica del fluor és $1s^2 2s^2 2p^5$ (fonamental) i la de l'àtom de bor és $1s^2 2s 2p^2$ (excitada). En altres paraules, les configuracions electròniques dels àtoms en la molècula, quan aquesta està en estat fonamental, no són sempre les configuracions electròniques fonamentals dels àtoms lliures. Per exemple, a l'esmentat cas del BF_3 , una configuració $1s^2 2s^2 2p$ per al bor dóna lloc a una estat excitat del BF_3 .

Hi ha un concepte que ens pot ajudar a reconèixer quina ha de ser la configuració de l'àtom en la molècula. El concepte en qüestió és el d'hibridació. En l'exercici de la secció 3.7.1 es demostrà que un canvi de base dels orbitals ocupats no canvia (excepte, potser, un irrellevant factor de fase) la funció d'ona, si aquesta és un determinant de Slater. La hibridació és un canvi de base que afecta els orbitals ocupats de l'àtom central d'una molècula. Aquests se substitueixen per orbitals dirigits segons les direccions dels enllaços. Per exemple, la configuració del nitrogen a l'estat fonamental de l'amoníac, NH_3 , és $1s^2 2s 2p^3$. La hibridació sp^3 defineix, a partir de l'orbital $2s$ i els tres orbitals $2p$ del nitrogen, quatre nous orbitals atòmics híbrids $\{\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4\}$.¹⁷ Aquests HOs són orbitals dirigits des del nitrogen cap als vèrtexs d'un hipotètic tetraedre circumscribit. En aquest cas, la relació entre uns i altres orbitals és:

$$\begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \\ \phi_4 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2s \\ 2p_x \\ 2p_y \\ 2p_z \end{pmatrix} \quad (5.29)$$

El raonament cal fer-lo, però, a l'inrevés: sabem (experimentalment) que la geometria de l'amoníac és piramidal. Aleshores pensem que caldria que el nitrogen tinguera una hibridació que dirigira tres enllaços cap a tres dels vèrtexs d'un imaginari tetraedre circumscribit i un parell solitari d'electrons cap a l'altre vèrtex.¹⁸ Aquesta és la hibridació tipus¹⁹ sp^3 . En conseqüència, la configuració del nitrogen és $1s^2 2s 2p^3$.

¹⁷Als apunts de *Teoria de grups de simetria* podeu trobar una manera sistemàtica de construir els orbitals híbrids (HOs).

¹⁸Cosa que explicaria la presència del moment dipolar molecular.

¹⁹Les hibridacions no han de ser necessàriament combinacions lineals amb nombres enters. De fet, el cas considerat del nitrogen, en no haver-hi simetria molecular tetraèdrica, és segur que els quatre híbrids no seran equivalents. De fet, cal esperar tres híbrids equivalents $s^a p^b$ i un no equivalent $s^{a'} p^{b'}$, on a, a', b, b' no són nombres enters.

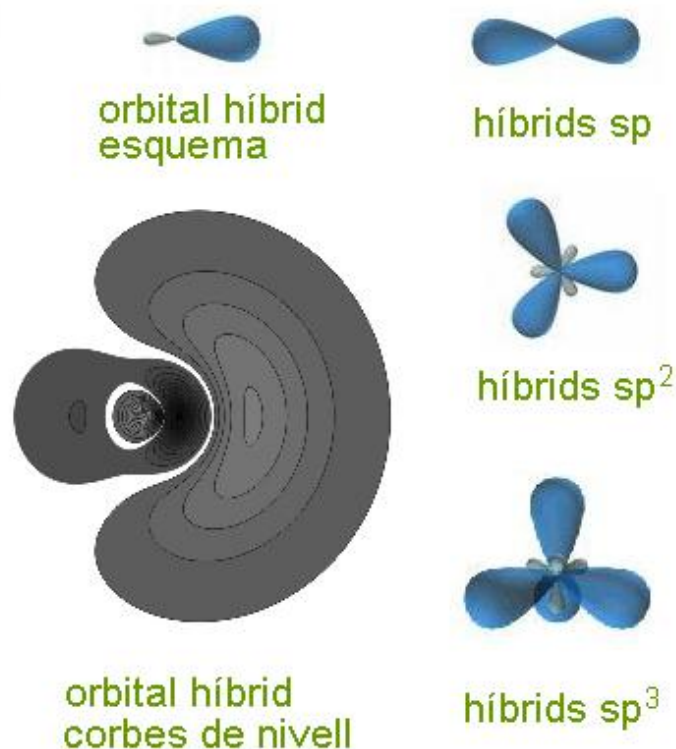


Figura 5.16: Orbitals híbrids.

5.5 Separació σ/π en molècules orgàniques. Mètode Hückel

Podem escriure l'Hamiltonià d'una molècula orgànica que presenta enllaços múltiples (en el sentit del model clàssic de Lewis) distingint el que anomenem electrons σ , que diem que estan implicats en l'esquelet molecular format pels enllaços simples; del que anomenem electrons π , implicats en els enllaços múltiples:

$$\hat{H} = \hat{H}_\sigma^0 + (\hat{H}_\pi^0 + \hat{H}_{\sigma\pi}) = \hat{H}_\sigma^0 + \hat{H}_\pi \quad (5.30)$$

on,

$$\begin{cases} \hat{H}_\sigma^0 = -\frac{1}{2} \sum_{\mu}^{n_\sigma} \nabla_{\mu}^2 - \sum_{\mu}^{n_\sigma} \sum_k^K \frac{z_k}{r_{\mu k}} + \sum_{\mu < \nu}^{n_\sigma} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \\ \hat{H}_\pi^0 = -\frac{1}{2} \sum_{\mu}^{n_\pi} \nabla_{\mu}^2 - \sum_{\mu}^{n_\pi} \sum_k^K \frac{z_k}{r_{\mu k}} + \sum_{\mu < \nu}^{n_\pi} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \\ \hat{H}_{\sigma\pi} = \sum_{\mu}^{n_\sigma} \sum_{\nu}^{n_\pi} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \end{cases} \quad (5.31)$$

Definim l'operador monoelectrònic \hat{h}_μ^{core} :

$$\hat{h}_\mu^{core} = -\frac{1}{2}\nabla_\mu^2 - \sum_k^K \frac{z_k}{r_{\mu k}} + \sum_\nu^{n_\sigma} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \quad (5.32)$$

de manera que:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_\pi &= \sum_\mu^{n_\pi} \hat{h}_\mu^{core} + \sum_{\mu<\nu}^{n_\pi} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \\ &= \sum_\mu^{n_\pi} \left(\hat{h}_\mu^{core} + \frac{1}{2} \sum_\nu^{n_\pi} \frac{\delta_{\mu\nu}}{r_{\mu\nu}} \right) \\ &= \sum_\mu^{n_\pi} \hat{H}_\mu \end{aligned} \quad (5.33)$$

És clar que dins de \hat{H}_μ hi ha termes bielectrònics. En essència, el mètode Hückel assumeix que hi ha un operador efectiu monoelectrònic, \hat{h}_μ^{eff} , que pot reemplaçar \hat{H}_μ (polielectrònic). L'expressió de \hat{h}_μ^{eff} pot ser tan complexa com es vulga. A la teoria Hückel no s'especifica cap expressió per a \hat{h}_μ^{eff} . Simplement s'afirma que existeix i, atès que no se'n coneix la corresponent expressió, es reemplacen totes les integrals en les quals intervé l'esmentat operador efectiu per paràmetres ajustables. Açò permet tenir un Hamiltonià de partícules independents per a descriure l'estructura π -electrònica de les molècules orgàniques. Com que al llarg del curs hem fet ús reiterat d'aquest mètode, una vegada presentada la seua justificació física, no entrarem en més detalls.²⁰ Afegim, però, algunes definicions importants.

Densitat de càrrega atòmica: és la mesura de la quantitat de càrrega π -electrònica sobre un àtom:

$$q_A^\pi = \sum_i^{nocc} n_i |c_{iA}|^2 \quad (5.34)$$

on la suma s'estén als *nocc* orbitals moleculars (MOs) ocupats, n_i és l'ocupació del MO ϕ_i i c_{iA} és el coeficient del AO χ_A en el MO ϕ_i .

Ordre d'enllaç entre els àtoms A i B:

$$P_{AB}^\pi = \sum_i^{nocc} n_i c_{iA}^* c_{iB} \quad (5.35)$$

²⁰Vegeu e.g. Wagnière [11], Murrell i Harget [7], Pilar [8], etc., si esteu interessats a estudiar mètodes π -electrònics que incloguen, d'alguna manera, la correlació electrònica.

Energia de ressonància: és la diferència entre l'energia Hückel (aquella que deriva de la matriu Hückel) i la corresponent a l'estructura localitzada més estable d'entre totes les que descriuen la molècula (aquella que deriva d'una matriu semblant a la Hückel, però on els únics elements no diagonals no nuls, on incloem el valor β , es corresponen amb els dobles enllaços de l'estructura localitzada).

Energia de la configuració electrònica:

$$E = \sum_i^{nocc} n_i \varepsilon_i \quad (5.36)$$

on ε_i és l'energia de l'orbital ϕ_i .

Moment dipolar de l'estructura π :

$$\vec{\mu} = |e^-| \sum_A (q_A^\pi - 1) \vec{r}_A \quad (5.37)$$

on la suma s'estén a tots els nuclis.

Moment de transició entre dos MOs $\phi_j \rightarrow \phi_k$:

$$\mu_{jk} = |e^-| \langle \phi_j | \vec{r} | \phi_k \rangle = |e^-| \sum_{AB} c_{jA}^* c_{kB} \langle \chi_A | \vec{r} | \chi_B \rangle \quad (5.38)$$

En aquest punt, per raons de simplicitat, acceptem l'anomenada *aproximació ZDO*:

$$\langle \chi_A | \vec{r} | \chi_B \rangle = \langle \chi_A | \vec{r} | \chi_A \rangle \delta_{AB} \quad (5.39)$$

Aleshores:

$$\mu_{jk} = |e^-| \sum_A c_{jA}^* c_{kA} \langle \chi_A | \vec{r} | \chi_A \rangle \quad (5.40)$$

Ara bé, $\langle \chi_A | \vec{r} | \chi_A \rangle = \vec{r}_A$, posició del nucli on està centrat l'orbital χ_A .

En resum:

$$\mu_{jk} = |e^-| \sum_A c_{jA}^* c_{kA} \vec{r}_A \quad (5.41)$$

Moment de transició entre dues configuracions electròniques: com que el mètode Hückel és un mètode de partícules independents, cal considerar separatament les transicions entre orbitals. Aleshores, una transició com ara $|\phi_1^2 \phi_2\rangle \rightarrow |\phi_1 \phi_3^2\rangle$ equival a les transicions simultànies $\phi_1 \rightarrow \phi_3$ i $\phi_2 \rightarrow \phi_3$, amb la qual cosa, si anomenem $\Psi_i = |\phi_1^2 \phi_2\rangle$ i $\Psi_f = |\phi_1 \phi_3^2\rangle$, aleshores, $\mu_{if} = \mu_{13} \mu_{23}$.

Exercicis

1. Calculeu l'espectre π -electrònic teòric (Hückel) del radical al·lil, així com la contribució π al moment dipolar de l'estat fonamental i primer estat excitat. Dades: $d_{C-C} = 1.4 \text{ \AA}$, $\alpha_{C-C-C} = 120^\circ$, $|e^-| = 4.8D/\text{\AA}$, $\beta = 2.4 \text{ eV}$.

- L'aplicació del mètode Hückel condueix a les següents energies i orbitals moleculars:

$$E_1 = \sqrt{2}\beta \quad E_2 = 0 \quad E_3 = -\sqrt{2}\beta$$

$$\begin{bmatrix} 1/2 \\ 1/\sqrt{2} \\ 1/2 \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} 1/\sqrt{2} \\ 0 \\ -1/\sqrt{2} \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} 1/2 \\ -1/\sqrt{2} \\ 1/2 \end{bmatrix}$$

- Les configuracions i energies configuracionals (en unitats β) són:

$$\begin{aligned} \Psi_6 &= |\phi_2\phi_3^2\rangle & -2\sqrt{2} \\ \Psi_5 &= |\phi_2^2\phi_3\rangle & -\sqrt{2} \\ \Psi_4 &= |\phi_1\phi_3^2\rangle & -\sqrt{2} \\ \Psi_3 &= |\phi_1\phi_2\phi_3\rangle & 0 \\ \Psi_2 &= |\phi_1^2\phi_3\rangle & \sqrt{2} \\ \Psi_1 &= |\phi_1\phi_2^2\rangle & \sqrt{2} \\ \Psi_0 &= |\phi_1^2\phi_2\rangle & 2\sqrt{2} \end{aligned}$$

- Propietats de l'estat fonamental $\Psi_0 = |\phi_1^2\phi_2\rangle$ (anomenem B l'àtom central):

$$\begin{aligned} q_A &= q_B = q_C = 1 \\ P_{AB} &= P_{BC} = 0.71; P_{AC} = 0 \\ \mu_x &= \mu_y = \mu_z = 0 \end{aligned}$$

- Propietats de l'estat $\Psi_1 = |\phi_1\phi_2^2\rangle$

$$\begin{aligned} q_A &= q_C = 1.25; q_B = 0.5 \\ P_{AB} &= P_{BC} = 0.35; P_{AC} = -0.75 \\ \mu_x &= \mu_z = 0; \mu_y = 1.68D \end{aligned}$$

- Possibles transicions espectrals des de l'estat fonamental:

configuració	orbitals	Energia (β)	$\bar{\nu}$ (\AA)
$\Psi_0 \rightarrow \Psi_1$	$\phi_1 \rightarrow \phi_2$	$\sqrt{2}$	3653
$\Psi_0 \rightarrow \Psi_2$	$\phi_2 \rightarrow \phi_3$	$\sqrt{2}$	3653
$\Psi_0 \rightarrow \Psi_3$	$\phi_1 \rightarrow \phi_3$	$2\sqrt{2}$	1826
$\Psi_0 \rightarrow \Psi_4$	$\phi_1\phi_2 \rightarrow \phi_3^2$	$3\sqrt{2}$	1218
$\Psi_0 \rightarrow \Psi_5$	$\phi_1^2 \rightarrow \phi_2\phi_3$	$3\sqrt{2}$	1218
$\Psi_0 \rightarrow \Psi_6$	$\phi_1^2 \rightarrow \phi_3^2$	$4\sqrt{2}$	913

- Regles de selecció (estan prohibides aquelles transicions per a les quals el moment de transició val zero).

$$\begin{aligned}\mu_x(\phi_1 \rightarrow \phi_2) &= \mu_x(\phi_2 \rightarrow \phi_3) = -4.1D \\ \mu_x(\phi_1 \rightarrow \phi_3) &= 0 \\ \mu_y(\phi_1 \rightarrow \phi_2) &= \mu_y(\phi_2 \rightarrow \phi_3) = 0 \\ \mu_y(\phi_1 \rightarrow \phi_3) &= -1.68D \\ \mu_z(\phi_i \rightarrow \phi_j) &= 0 \quad \forall i, j\end{aligned}$$

Hi haurà, aleshores, absorció a 3653 \AA amb polarització X (perquè $\mu_y = \mu_z = 0$), 1826 \AA amb polarització Y ($\mu_x = \mu_z = 0$) i a 913 \AA amb polarització Y ($\mu_x = \mu_z = 0$).

Amb ajuda d'un programa de llenguatge simbòlic (MATHEMATICA o MAPLE) podreu diagonalitzar fàcilment matrius reals simètriques. Aleshores, no us serà gens difícil la realització dels següents exercicis.

2. La protonació de compostos aromàtics produeix efectes sobre la seua transició fonamental. Mostreu que hi ha un efecte batocròmic (corriment al roig) si protonem naftalè. Mostreu que hi ha un efecte hipsocròmic (corriment al blau) si protonem azulè. Interpreteu aquests resultats amb l'ajut del mètode Hückel.
3. Quina posició del naftalè és més reactiva enfront de substitucions electrofíliques?
4. La transició fonamental del butadiè no es veu sensiblement afectada per la presència de dissolvents polars. Tanmateix, aquesta influència és molt notòria en el cas del metilè-ciclepropè. Interpreteu aquests resultats amb l'ajut del mètode Hückel. Calculeu el moment de transició i la polarització de la transició fonamental del metilè-ciclepropè.
5. La transició fonamental de l'azulè està acompanyada per transferència de càrrega des de l'anell de cinc carbonis fins a l'anell de set carbonis. Comproveu-ho. Calculeu el moment de transició i la polarització d'aquesta transició.
6. Calculeu l'espectre teòric del 1,4 deshidrobenzè.
7. Compareu els espectres teòrics d'absorció del trans-trans-trans i del trans-cis-trans hexatriè.
8. Ordeneu per dificultat les substitucions electrofíliques de benzè i les diverses possibles substitucions de l'hexatriè.

5.6 El sòlid ordenat: introducció a la teoria de bandes

En aquesta secció fem una aproximació a la teoria de bandes des de dos punts de vista. En primer lloc, considerem electrons lliures que es mouen dins d'una enorme caixa tridimensional, a la qual afegim una xarxa de nuclis que poden causar la dispersió d'aquests electrons. Alternativament, estudiem, amb el mètode Hückel, la formació d'una banda en un polímer orgànic.

5.6.1 Difracció i llei de Bragg

En general, quan arriba llum a un cristall, part de la llum és difractada (rebota) i part continua el seu viatge a través del cristall. El que aplica a la llum, aplica a qualsevol moviment ondulatori, com ara el de l'ona de De Broglie que acompanya els electrons en el seu moviment.

Considerem un cristall monodimensional de constant de xarxa a al qual s'aproxima un feix d'electrons. Per tal que hi hagi difracció, cal que les ones que reboten en els diversos nuclis del cristall sumen les seues amplituds (la intensitat és proporcional al quadrat de l'amplitud). En altres paraules, cal que tinguin interferència constructiva.

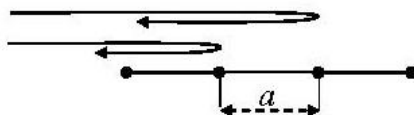


Figura 5.17: Reflexions de Bragg en un cristall monodimensional.

Imaginem un feix d'electrons que és difractat pel cristall. Açò vol dir que al primer nucli es produeix difracció (és a dir, part del feix d'electrons rebota contra el primer nucli), a la vegada que al segon i nuclis subsegüents. Anomenem x la posició del primer nucli, $x + a$ la del segon, $x + 2a$ al tercer ... i anomenem t el temps. En cada punt de l'espai-temps (x, t) se superposen les ones que reboten en tots els nuclis. Per tal que la interferència siga constructiva, cal que les ones que reboten estiguen en fase. Si anomenem Δt al temps que tarda l'ona que rebota en un nucli en arribar al següent ($\Delta t = \frac{2a}{v}$, $2a$ perquè l'ona va i torna a la velocitat v de propagació del moviment ondulatori), cal que $\Delta t = nT$, on T és el període i $n = 1, 2, 3, \dots$. Atès que $v = \frac{\lambda}{T}$, tenim que:

$\frac{2aT}{\lambda} = nT$, i concloem, doncs, que la condició de difracció és:

$$\lambda = \frac{2a}{n}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

5.6.2 Electrons lliures a un metall

Considerem l'Hamiltonià d'un electró que es mou lliurement: $H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$. Les resolució de la seua equació d'autovalors dóna lloc a funció d'ona $\Psi = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ on \vec{k} és l'anomenat vector d'ona. Adonem-nos que aquesta funció, que descriu ones viatgeres, és també pròpia de l'operador moment lineal $\hat{p} = -i\hbar\nabla$. En efecte, $\hat{p}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = -i\hbar\nabla e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = \hbar\vec{k}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$. Tenim, doncs, que $\vec{p} = \hbar\vec{k}$. I, de la relació de De Broglie, $\lambda = \frac{h}{p}$, concloem que: $|\vec{p}| = \frac{h}{\lambda} = \hbar|\vec{k}|$. És a dir, $|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$.

Per a normalitzar la funció escrivim:

$$1 = N^2 \int e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} dv = N^2 \int dv = N^2 V \rightarrow N = \frac{1}{\sqrt{V}}$$

La funció d'ona queda: $\Psi = \frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$, on V és el volum del cristall.

Per a un cristall monodimensional tindrem, en particular, $\Psi = \frac{1}{\sqrt{L}}e^{ikx}$.

Condicions de contorn per a ones estacionàries unidimensionals

La condició de contorn per a la funció d'ona és que siga zero fora del cristall i, en particular, sobre el seu contorn: $\Psi(0) = \Psi(L) = 0$. Açò equival a considerar que el cristall és com un pou infinitament fondo. Si ens adonem, estem enfront de l'arquetípic problema de la partícula confinada en una caixa i tenim que l'aplicació d'aquestes condicions de contorn particularitzen les següents solucions per a les funcions d'ona i energies:

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

Condicions de contorn per a ones viatgeres unidimensionals

Per entendre aquestes condicions de contorn (anomenades de Born-von Karman) considerem un cristall finit circular de longitud L que es tanca sobre si mateix. Cal imposar la condició de contorn periòdica $\Psi(x) = \Psi(x + L)$ per assegurar el caràcter unievaluat de la funció d'ona. Açò equival a reconèixer

la simetria rotacional del sistema. Si el radi es fa infinit, la curvatura de la circumferència es fa zero i tenim un cristall *recte* infinit amb simetria traslacional.

Escrivim la condició de Born-von Karmán:

$$\begin{aligned}\Psi(x) = \Psi(x + L) &\Leftrightarrow e^{ikx} = e^{ik(x+L)} \implies e^{ikL} = 1 \\ &\implies kL = 2\pi m, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2 \dots\end{aligned}$$

Aleshores, $\Psi_m = \sqrt{\frac{1}{L}} e^{i2\pi mx/L}$, $E_m = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 m^2$, $m = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$

5.6.3 Discussió qualitativa sobre teoria de bandes

Si considerem els electrons completament lliures dins del metall, la relació entre el seu vector d'ona i la seua energia $E = E(k)$ és simplement una paràbola. Els valors d'energia estan distribuïts des de zero fins a infinit i formen una banda contínua d'energia (figura 5.18):

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2, \quad k = \frac{2\pi}{L} (m_x, m_y, m_z), \quad m_i = 0 \pm 1 \pm 2 \dots$$

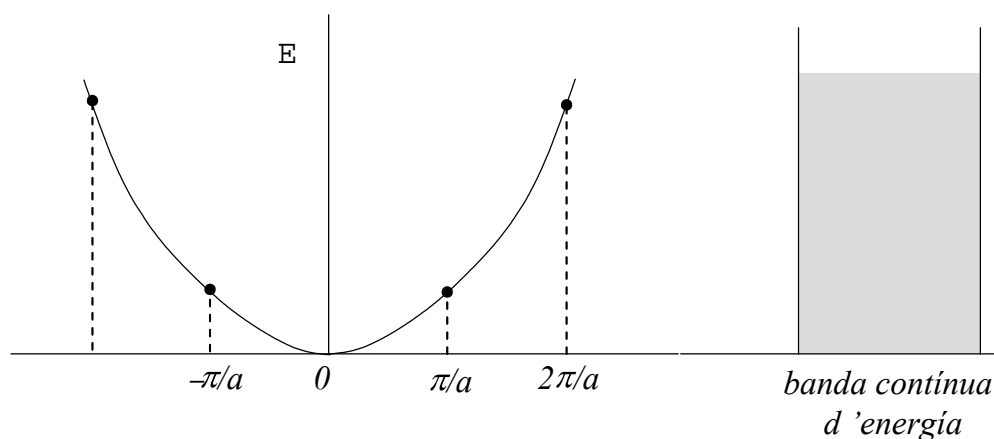


Figura 5.18: Electró lliure: energia vs. k .

Considerem tot seguit l'efecte d'afegir una xarxa monodimensional de constant de xarxa a . L'ona e^{ikx} que descriu l'electró lliure es troba enfront d'una xarxa de difracció. Aquesta ona sofreix la difracció si es compleix la condició de Bragg (en cas contrari, l'ona viatgera troba un medi transparent).

L'esmentada condició s'escriu, com hem vist, $2a = n\lambda = n\frac{2\pi}{k} \Rightarrow k = n\frac{\pi}{a}$ on $n = 1, 2, 3, \dots$. En altres paraules, les ones amb $k \neq n\frac{\pi}{a}$ no senten la xarxa (transparència), però si $k \approx n\frac{\pi}{a}$, aleshores l'ona rebota (els estats de propagació estan prohibits), cosa que origina que en la paràbola $E(k)$, s'obrin finestres (*gaps*) d'estats prohibits (figura 5.19).

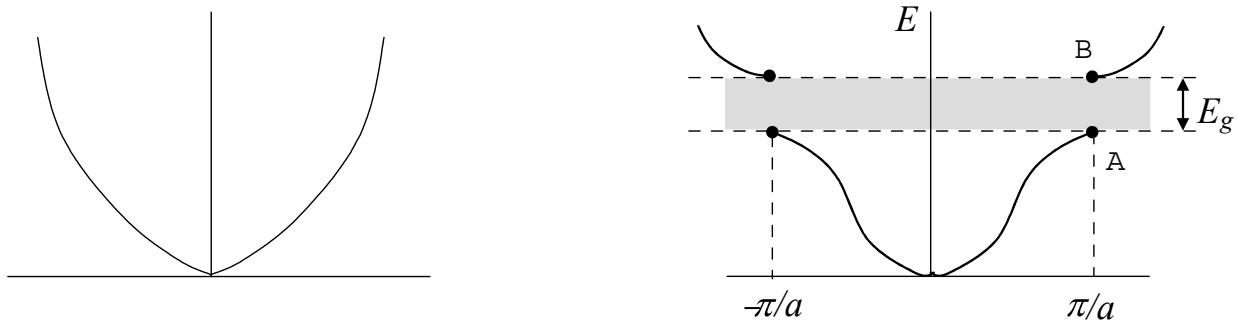


Figura 5.19: Electrò sotmès a un potencial periòdic: energia vs. k .

Per a entendre millor l'origen d'aquests *gaps* cal adonar-se que les interferències constructives (reflexions) succeeixen a $k = n\frac{\pi}{a}$, tant per a ones que circulen d'esquerra a dreta (e^{ikx}), com per a ones que circulen de dreta a esquerra (e^{-ikx}).

Una ona amb $k = \frac{\pi}{a}$ serà reflectida i, aleshores, passarà a tenir $k = -\frac{\pi}{a}$, la qual, a la vegada serà reflectida amb $k = \frac{\pi}{a}$, etc. L'ona inicial i l'ona reflectida se superposen i donen lloc a una ona estacionària. A partir de dues ones viatgeres degenerades $e^{\pm ikx}$ (ones amb la mateixa energia $E = \frac{\hbar^2}{2m}k^2 = \frac{\hbar^2}{2m}(\frac{\pi}{a})^2$) es poden formar dues ones estacionàries també degenerades amb aquest valor d'energia:

$$\Psi_1 = \sqrt{\frac{1}{L}}(e^{i\frac{\pi}{a}x} + e^{-i\frac{\pi}{a}x}) = \frac{2i}{\sqrt{L}} \sin \frac{\pi}{a}x$$

$$\Psi_2 = \sqrt{\frac{1}{L}}(e^{i\frac{\pi}{a}x} - e^{-i\frac{\pi}{a}x}) = \frac{2}{\sqrt{L}} \cos \frac{\pi}{a}x$$

La presència d'un potencial periòdic, $V(x) = V(x + a)$, trenca, però, aquesta degeneració i provoca l'existència del *gap*. Ho mostrem tot seguit amb ajut de la teoria de pertorbacions.

Qualsevol potencial periòdic que imaginem el podem sempre expandir en sèrie

de Fourier com una suma de funcions circulars, el primer terme de la qual és, multiplicat pel seu corresponent factor de pes, la funció $\cos(\frac{2\pi}{a}x)$. Considerem ara el cas particularment simple del potencial periòdic que es resumeix al primer terme de l'expansió: $V(x) = V_0 \cos(\frac{2\pi}{a}x)$. Farem ús de la teoria de pertorbacions de primer ordre per a mostrar la manera en què aquest potencial trenca la degeneració. Com que es tracta d'estimar la pertorbació que el potencial ocasiona en aquests dos estats degenerats, caldrà aplicar teoria de pertorbacions per a estats degenerats. Aquesta consisteix a construir i igualar a zero el determinant:

$$\begin{vmatrix} V_{11} - E^{(1)} & V_{12} \\ V_{21} & V_{22} - E^{(1)} \end{vmatrix} = 0$$

A l'hora de calcular els elements V_{ij} integrarem sobre una caixa de longitud $L \rightarrow \infty$ (el cristall és, per a l'electró, com una caixa de dimensions incommensurables). En aquest cas, tant la funció $\Psi_1 = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{\pi}{a}x$, com la funció $\Psi_2 = \sqrt{\frac{2}{L}} \cos \frac{\pi}{a}x$ donen compliment a les condicions de contorn de la caixa, de manera que calculem l'element

$$V_{11} = \int \Psi_1 V(x) \Psi_1 dx = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{2V_0}{L} \int \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right) \cos\left(\frac{2\pi}{a}x\right) \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right) dx = V_0/2$$

Anàlogament $V_{22} = -V_0/2$ i $V_{12} = V_{21} = 0$. La substitució en el determinant ens proporciona les energies de primer ordre, que són $E^{(1)} = \pm V_0/2$.

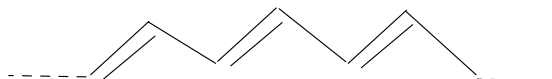
En altres paraules, mentre que l'estat Ψ_1 és inestabilitzat amb una quantitat $V_0/2$, l'estat Ψ_2 és estabilitzat amb la mateixa quantitat $V_0/2$, de manera que s'obri un *gap* d'energia $\Delta E = V_0$.

Fixem-nos que mentre que no es compleix la condició de Bragg, l'electró viatja pel cristall com si aquest fóra transparent i la relació entre energia i moment $E = E(k)$ és parabòlica. Ara bé, a mesura que ens arrimem a la condició $k \approx n\frac{\pi}{a}$ la relació parabòlica $E = E(k)$ deixa de ser veritat i, per a $k = n\frac{\pi}{a}$ els estats, que en absència de xarxa presentarien una energia comuna E , obrin un *gap* V_0 . En altres paraules, partint de $k = 0$ l'energia creix parabòlicament fins a $k \approx \frac{\pi}{a}$. En aquest punt fa un salt (*gap*) V_0 . Després del salt, la condició de Bragg deixa de complir-se i l'energia continua un creixement més o menys parabòlic fins a $k \approx 2\frac{\pi}{a}$, on succeeix un altre salt, etc. Veiem que tots els valors d'energia entre 0 i $(\frac{\hbar^2}{2m}(\frac{\pi}{a})^2 - V_0/2)$ estan permesos (primera banda),

després l'interval $(\frac{\hbar^2}{2m}(\frac{\pi}{a})^2 - V_0/2, \frac{\hbar^2}{2m}(\frac{\pi}{a})^2 + V_0/2)$ està prohibit (primer *gap*). A continuació, hi ha una banda que comença en $\frac{\hbar^2}{2m}(\frac{\pi}{a})^2 + V_0/2$, etc.

5.6.4 Formació d'una banda combinant orbitals

Aprofitarem la familiaritat que tenim amb el mètode Hückel per a mostrar com s'agrupen les energies orbitals del polietilè a mesura que creix el nombre d'àtoms de carboni.



Comencem per escriure, per a un polietilè amb N centres, el determinant Hückel al qual anomenarem $D_N(x)$:

$$D_N(x) = \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}$$

Si desenvolupem el determinant per la primera fila trobem que $D_N(x) = xD_{N-1}(x) - D$. Si ara desenvolupem D per la primera columna, de seguida ens adonem que $D = 1 \cdot D_{N-2}$. Aleshores hem trobat la següent fórmula recurrent:

$$D_N(x) = xD_{N-1}(x) - D_{N-2}$$

Els diferents determinants no són més que polinomis, dels quals en particularitzem alguns:

$$D_1(x) = x$$

$$D_2(x) = \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = x^2 - 1$$

$$D_3(x) = xD_2(x) - D_1(x) = x(x^2 - 1) - x = x^3 - 2x$$

etc.

Aquests polinomis s'anomenen *polinomis de Tchebichev* i podeu comprovar, si els representeu (per exemple amb el MATHEMATICA, vegeu figura 5.20), que presenten ondulacions dintre l'interval $(-2,2)$ i després creixen/decreixen

ràpidament, però mai tornen a tallar l'eix d'ordenades. Les ordres MATHEMATICA per a generar i dibuixar els primers polinomis de Tchebichev són, per exemple:

```
ClearAll["Global`*"];
n = 6;
d[1] = x; d[2] = x^2 - 1;
llista = {d[1], d[2]};
For[i = 3, i ≤ n, i ++,
d[i] = Expand[x * d[i - 1] - d[i - 2]];
llista = AppendTo[llista, d[i]];
];
Plot[Evaluate[llista], {x, -3, 3}]
```

El fet que els punts de tall d'aquests polinomis amb l'eix d'abscisses ocorreguen sempre dintre l'interval $(-2,2)$ suggereix el canvi $x = 2 \cos \theta$ per a trobar les solucions de $D_n(x) = 0$.

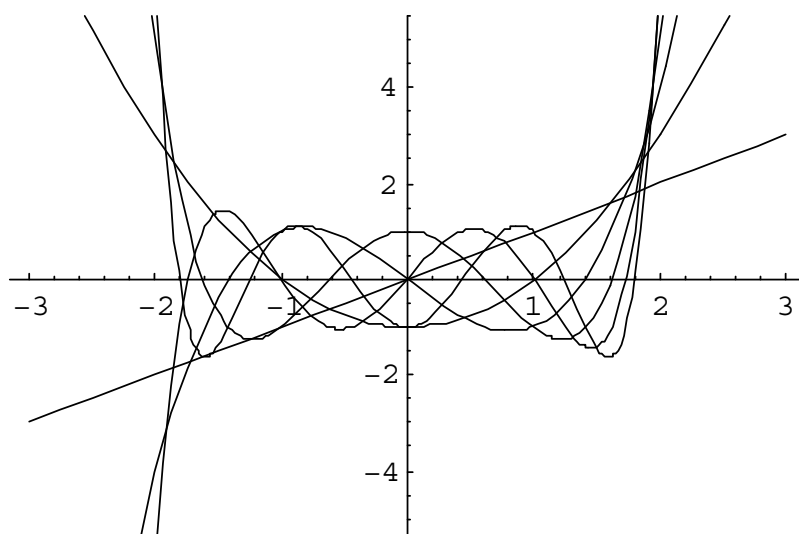


Figura 5.20: Representació gràfica dels primers polinomis de Tchebichev.

Fixem-nos que, amb aquest canvi, podem escriure que $D_1 = \frac{\sin 2\theta}{\sin \theta}$.

Anàlogament,

$$\frac{\sin 3\theta}{\sin \theta} = \frac{\sin \theta \cos 2\theta + \cos \theta \sin 2\theta}{\sin \theta} = \cos 2\theta + 2 \cos^2 \theta = 4 \cos^2 \theta - 1 = D_2$$

Per inducció escrivim que: $D_N = \frac{\sin(N+1)\theta}{\sin\theta}$.

Aquesta expressió permet fàcilment trobar les solucions dels determinants:

$$D_N = 0 \Rightarrow (N + 1)\theta = n\pi \Rightarrow \theta = \frac{\pi}{N+1}n, n = 1, 2, 3 \dots N.$$

Amb la qual cosa, tenim que:

$$x = 2 \cos \frac{\pi}{N+1}n, n = 1, 2, 3 \dots N$$

O, el que és el mateix:

$$E = \alpha - 2\beta \cos \frac{\pi}{N+1}n, n = 1, 2, 3 \dots N$$

El següent miniprogrameta MATHEMATICA us permetrà veure com, a mesura que creix el nombre N de centres les energies orbitals s'aproximen unes a unes altres formant un continu d'energia d'amplada 4β .

```
ClearAll["Global`*"];
llista = {}; n = 0;
For[j = 1, j <= 100, j ++,
n = n + 1;
For[i = 1, i <= j, i ++,
llista = AppendTo[llista, {n, N[-2Cos[pi i / (j + 1)]]}]]];
];
llis = {};
For[i = 1, i <= Length[llista], i ++,
llis = AppendTo[llis, Line[{{llista[[i, 1]], llista[[i, 2]]},
{llista[[i, 1]] + 0.5, llista[[i, 2]]}]]];
];
Show[Graphics[llis]]
```

Aquest mateix resultat també s'assoleix, però molt més senzillament, amb l'ajut de la teoria de grups. Considerem el polietilè com el límit $N \rightarrow \infty$ d'un ciclepolietilè conjugat i, en lloc dels AOs p_z centrats en els àtoms de carboni (denotem $p_z(m)$ a l'AO p_z centrar en l'àtom m), usem una base adaptada a

la simetria C_N (vegeu més detalls en [9]),

$$\psi_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{m=0}^{N-1} e^{-i2\pi km} p_z(m) \quad (5.42)$$

Com que C_N és un grup abelià totes les seues irreps són unidimensionals i cada element ψ_k pertany a una irrep diferent de C_N . Aleshores, com que per motius de simetria $\langle \psi_k | h | \psi_l \rangle = 0$ si $k \neq l$, les energies són directament els elements diagonals:

$$E_k = \langle \psi_k | h | \psi_k \rangle = \alpha + 2\beta \cos \frac{2\pi n}{N}; \quad n = 1, 2, 3, \dots, N-1 \quad (5.43)$$

En el límit $N \rightarrow \infty$ l'expressió anterior proporciona la mateixa densitat d'estats que el cas límit del polietilè lineal.

5.6.5 Estats discrets, el continu d'energia i les bandes

Volem fer notar que la quantificació de l'energia a què dóna lloc la mecànica ondulatoria s'origina de l'aplicació de les condicions de contorn, que són el reflex del confinament de la partícula en una regió finita de l'espai. Si la partícula no està confinada, bé perquè siga lliure, bé perquè la seua energia supere el màxim d'energia potencial, aquesta podrà viatjar indefinidament i no hi haurà valors prohibits d'energia (de la mateixa manera que una corda infinitament llarga permet oscil·lacions de qualsevol freqüència). Tanmateix, quan confinem la partícula en una caixa sols són possibles estats estacionaris per als quals l'ona associada a la partícula no siga objecte d'interferències destructives, cosa que impedeix la continuïtat de l'espectre energètic i dóna lloc a un espectre totalment discret. El potencial periòdic és un cas especial i encara que la partícula tinga menor energia que la barrera de potencial, aquesta no queda confinada en una regió finita de l'espai, cosa que permet el continu d'energia. Tanmateix, hi ha intervals d'energia on les ones associades difracten, i s'obrin *gaps* en l'esmentat continu energètic. Per descomptat, en l'interval d'energies que va des del màxim del valor del potencial periòdic fins a l'infinit no hi ha cap *gap* d'energia prohibida.

Bibliografia

- [1] Burns G. *Solid State Physics*, Academic Press, New York 1990.
- [2] Fayard M., *Estructura electrónica de los átomos y de las moléculas simples*, Omega, Barcelona, 1974.
- [3] Kittel Ch. *Introduction to solid state Physics*, John Wiley, New York 1996.
- [4] Kolos W., Adiabatic approximation and its accuracy, in *Advances in Quantum Chemistry*, 5:99.
- [5] Kolos W. i Wolniewicz L., *Rev. Mod. Phys.*, 35:473, 1963.
- [6] Lowe J. P., *Quantum Chemistry*, Academic Press, New York, 1993.
- [7] Murrell J.N. i Harget A.J., *Semiempirical self-consistent-field molecular orbital theory of molecules*, Wiley, London, 1972.
- [8] Pilar F.L., *Elementary Quantum Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 1968.
- [9] Planelles J. *Teoria de Grups de Simetria*, Col·lecció Material Docent, Publicacions de la Universitat Jaume I, Castelló, 1996.
- [10] Spiegelmann F. Malrieu J.P. Maynau D. i Zurru J.P., Mise au point: comprendre et traitier la corrélation électronique dans les atomes et les molécules, *Journal de Chimie Physique*, 83:69, 1986.
- [11] Wagnière G. H., *Introduction to elementary molecular theory and to semiempirical methods*, Spring-Verlag, Berlin, 1976.

Capítol 6

Qüestions i problemes complementaris

En aquest capítol s'inclouen una sèrie de problemes complementaris, la majoria dels quals he extret d'exàmens que he proposat en tercer curs de la Llicenciatura en Química de la Universitat Jaume I.

1. Indiqueu i justifiqueu breument quines, d'entre les següents afirmacions, són veritat i quines són falses. (En cas que una afirmació siga falsa, la millor justificació és un contraexemple.)
 - (a) La funció d'estat és sempre una funció pròpia de l'Hamiltonià.
 - (b) Qualsevol combinació lineal de funcions pròpies de l'Hamiltonià és una funció pròpia de l'Hamiltonià.
 - (c) Si la funció d'estat no és pròpia de l'operador \hat{A} , aleshores, una mesura de la propietat A podria donar lloc a un resultat que no seria una de les vàlues pròpies d' \hat{A} .
 - (d) Si dos operadors no commuten, no poden tenir cap funció pròpia comuna.
 - (e) La funció d'estat de sistemes estacionaris no conté la variable temps.
2. Indiqueu i justifiqueu breument quines, d'entre les següents afirmacions, són veritat i quines són falses. (En cas que una afirmació siga falsa, la millor justificació és un contraexemple.)
 - (a) Les funcions pròpies d'un operador hermític són sempre ortogonals.

- (b) El principi de Heisenberg impossibilita el coneixement exacte del moment lineal d'una partícula confinada a una caixa de longitud L .
- (c) El principi de Heisenberg impossibilita el coneixement exacte de la posició d'una partícula confinada a una caixa de longitud L .
- (d) Si dos operadors commuten, de segur que el coneixement simultani exacte de les magnituds físiques associades és possible en qualsevol sistema.
3. L'equació que determina l'energia d'un oscil·lador harmònic monodimensional en l'espai de fases (p,q) , $E(p,q) = \frac{p^2}{2m} + 2\pi^2 m\nu^2 q^2$, té la forma d'una el·lipse. La regla de quantificació de Sommerfeld-Wilson determina que l'àrea $A = (\oint p dx)_{n+1} - (\oint p dx)_n$ entre dues el·lipses consecutives val, precisament, la constant de Planck h . Sabeu que la fórmula de l'energia dels estats estacionaris de l'oscil·lador harmònic és $E = h\nu(n + \frac{1}{2})$, $n=0,1,2,3,\dots$, mentre que la de la partícula a una caixa és $E = \frac{h^2}{8mL^2}n^2$, $n=1,2,3,\dots$. En un cas E és quadràtica respecte n (partícula confinada) mentre que en l'altre cas és lineal (oscil·lador).

Demostreu que, malgrat aquestes diferències, l'àrea que hi ha entre dues trajectòries permetides consecutives a l'espai de fases de la partícula a una caixa també val h . Demostreu que açò mateix també és cert per al problema de la partícula a un anell (rotor) ($E = \frac{\hbar^2}{2I}m^2$, $m = 0 \pm 1 \pm 2 \dots$).

4. Apliqueu les regles de quantificació de Sommerfeld-Wilson, $\oint p dx = nh$, i justifiqueu el postulat de Bohr de quantificació del moment angular.
5. Deduiu el postulat de Bohr $L_z = n\hbar$ a partir de la relació de De Broglie
6. Un fotó de longitud d'ona $\lambda=250$ nm és absorbit per una molècula en repòs que presenta una massa de 10^{-24} Kg. Calculeu la velocitat de la molècula després de l'absorció del fotó.
7. Les primeres línies de la sèrie de Balmer de l'espectre de l'hidrogen són 656.46, 486.27, 434.17, 410.29 nm. Trobeu l'energia d'ionització de l'hidrogen.
Ajuda: La sèrie de Balmer és la segona (és a dir, transicions des de $n = 2$).
Dades: $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$ J s; $c = 2.998 \cdot 10^8$ m/s; $1 \text{ nm} = 10^{-9}$ m.
8. (Problema de profundització) Considereu el problema de la partícula a una caixa monodimensional de longitud unitat i potencial zero. Calculeu

l'autovalor exacte d'energia corresponent a l'estat fonamental de l'esmentat problema. Calculeu l'autovalor del quadrat de l'operador Hamiltonià. Considereu ara la funció aproximada no normalitzada $\Psi_0 = x(1-x)$ corresponent a l'estat fonamental. Calculeu el valor mitjà de l'operador Hamiltonià i del seu quadrat. Compareu els resultats aquests amb els anteriors.

En lloc de calcular les integrals com ho heu fet adés, expandiu primer la funció $\Psi_0 = x(1-x)$ en la base completa de funcions normalitzades $\phi_n(x) = \sqrt{2} \sin(n\pi x)$ i calculeu les integrals $H_{ij} = \langle \phi_i | \hat{\mathcal{H}} | \phi_j \rangle$. A partir d'aquestes i dels coeficients de l'expansió de la funció $\Psi_0 = x(1-x)$ en aquesta base, calculeu el valor mitjà de l'operador Hamiltonià i del seu quadrat. Tot seguit, tenint en compte que $\hat{\mathcal{H}}$ és hermític i que les funcions que treballem són reals, considereu que: $\langle \psi | \hat{\mathcal{H}}^2 | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{\mathcal{H}} \hat{\mathcal{H}} | \psi \rangle = \langle \psi \hat{\mathcal{H}} | \hat{\mathcal{H}} \psi \rangle = \langle \psi | \hat{\mathcal{H}} | \xi \rangle = \langle \xi | \hat{\mathcal{H}} | \psi \rangle = \langle \hat{\mathcal{H}} \psi | \hat{\mathcal{H}} \psi \rangle$. Aleshores, amb la funció normalitzada $\Psi_0 = Nx(1-x)$, calculeu el valor mitjà del quadrat de l'operador Hamiltonià utilitzant l'expressió: $\langle \hat{\mathcal{H}} \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}} \Psi_0 \rangle$. Et sorprenen els resultats? En cas afirmatiu, contesteu les següents preguntes: Què és un operador hermític? És correcte definir un operador per la seua fórmula, independentment del seu rang i domini? Què són les condicions de contorn?

Si encara no ho teniu clar, considereu l'operador energia cinètica en una dimensió $\hat{T} = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2}$. Considereu l'espai vectorial de polinomis de la forma $Q_{n+2}(x) = x(1-x)P_n(x)$, on $P_n(x)$ és un polinomi de grau n . Comproveu l'hermiticitat de \hat{T} i de \hat{T}^2 . Considereu després l'espai expandit per les funcions circulars $\{\sin(n\pi x)\}$ amb $n \leq 10$. Comproveu l'hermiticitat de \hat{T} i de \hat{T}^2 .

Ara segurament ja estareu en disposició de contestar correctament la pregunta següent: $\hat{T} = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2}$ representa sempre la magnitud física energia cinètica?

9. Demostreu, a partir de l'equació de Schrödinger, $i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{\mathcal{H}} \Psi$, l'anomenada equació quàntica de moviment:

$$\frac{d}{dt} \langle \Phi_1 | \hat{O} | \Phi_2 \rangle = \langle \Phi_1 | \frac{\partial \hat{O}}{\partial t} | \Phi_2 \rangle - \frac{i}{\hbar} \langle \Phi_1 | [\hat{O}, \hat{\mathcal{H}}] | \Phi_2 \rangle$$

10. Demostreu que si l'energia potencial V és real i $\Psi(x, t)$ és una funció d'estat, i.e., $\Psi(x, t)$ dóna compliment l'equació de Schrödinger dependent del temps, aleshores la funció $\Psi(x, -t)^*$ és també solució de l'esmentada equació (aquesta simetria s'anomena invariància sota la inversió temporal). Demostreu també que, per al cas d'estats estacionaris, la invariància sota la inversió temporal implica que si V és real i $\hat{\mathcal{H}}\Psi(x, t) = E\Psi(x, t)$, aleshores també $\hat{\mathcal{H}}\Psi(x, t)^* = E\Psi(x, t)^*$. Finalment, demostreu que les funcions pròpies no degenerades de $\hat{\mathcal{H}}$ són reals si V és real.

11. La inversa d'un operador \hat{A} és aquell operador \hat{A}^{-1} que té la propietat que $\hat{A}^{-1}\hat{A}f(x) = f(x)$. Així, la inversa de l'operador posició x és $1/x$, atès que $\frac{1}{x}xf(x) = f(x)$. Anàlogament, la inversa de l'operador moment $\hat{p} = -i\hbar\frac{d}{dx}$ serà $\hat{p}^{-1} = \frac{i}{\hbar}\int_0^x dx$. En efecte,

$$\hat{p}^{-1}\hat{p}f(x) = \hat{p}^{-1}(-i\hbar)\frac{df(x)}{dx} = \frac{i}{\hbar}(-i\hbar)\int_0^x \frac{df(x)}{dx}dx = \int_0^x df(x) = f(x)$$

El valor mitjà d'un operador i l'invers del de la seua inversa poden ser completament diferents.

- Comproveu, en el cas de l'estat fonamental de la partícula en una caixa de longitud $L = 1$, que $\langle \frac{1}{x} \rangle \neq \langle x \rangle^{-1}$. Nota: Tot i que $\langle \frac{1}{x} \rangle$ en el cas de l'estat fonamental de la caixa té solució analítica, aquesta no és gens trivial de determinar. Calculeu doncs aquesta integral numericament.
- Si una funció és pròpia del moment \hat{p} , hauria també de ser pròpia de \hat{p}^{-1} , atès que si coneixem exactament p coneixem exactament $1/p$. Considereu la funció e^{ikx} pròpia del moment \hat{p} . Mostreu que també és pròpia de \hat{p}^{-1} i que els autovalors són inversos l'un de l'altre.
- Havíem dit que el valor mitjà d'un operador i l'invers del de la seua inversa poden ser completament diferents. Calculeu, en el cas de l'estat fonamental de la partícula en una caixa de longitud $L = 1$, $\langle \hat{p} \rangle^{-1}$ i $\langle \hat{p}^{-1} \rangle$ i compareu resultats. Raoneu i justifiqueu el valor $\langle \hat{p}^{-1} \rangle$ que trobeu.

12. Demostreu que $m\frac{d\langle x \rangle}{dt} = \langle \hat{p} \rangle$. Amb aquesta finalitat demostreu abans que:

$$(a) \frac{d\langle x \rangle}{dt} = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{\mathcal{H}}, x] \rangle$$

$$(b) \left[\hat{\mathcal{H}}, x \right] = -\frac{i\hbar}{m} \hat{p}$$

13. Demostreu que $[\hat{p}, \hat{V}(x)] = -i\hbar \frac{\partial V}{\partial x}$; $[\hat{p}, \hat{T}] = 0$
14. L'operador $e^{\hat{A}}$ té significat d'expansió en sèrie Taylor: $e^{\hat{A}} = \sum_n \frac{1}{n!} \hat{A}^n$. Mostreu que si $\hat{A}|a\rangle = \lambda_a|a\rangle$, aleshores $|a\rangle$ és també autofunció de l'operador $e^{\hat{A}}$. Determineu-ne l'autovalor.
15. Imagineu la funció $f(x) = 2 \cos x + 4$. Aquesta funció pot expandir-se en la base completa infinitodimensional dels polinomis: $f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n x^n$. Calculeu c_0, c_1 i c_2 .
16. Considereu la sèrie Taylor $f(x+a) = f(x) + af'(x) + \frac{a^2}{2!} f''(x) + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{a^k}{k!} f^{(k)}(x)$ i, en particular, la sèrie $e^x = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^k}{k!}$. Definim l'operador de translació $\hat{T}_a(x)$ per la seua actuació sobre les funcions $f(x)$: $\hat{T}_a(x)f(x) = f(x+a)$. Demostreu que l'operador $e^{\hat{O}_a}$, on $\hat{O}_a = a \frac{d}{dx}$, amb a una constant, és un operador de translació.
17. Un important resultat de l'àlgebra bosònica (àlgebra de creadors i aniquiladors de l'oscil·lador harmònic) és el següent:

$$[b^n, (b^+)^m] = \sum_{k=1}^n k! C_k^n C_k^m (b^+)^{m-k} b^{n-k}$$

on $C_q^p = \binom{p}{q}$ si $p \geq q$ i $C_q^p = 0$ si $p < q$. Demostreu el cas particular $m = 1$ de la fórmula anterior.

18. Siga \hat{A} un operador, $\hat{A}\Psi_i = a_i\Psi_i$. Siga \hat{B} un altre operador tal que $[\hat{A}, \hat{B}] = k\hat{B}$, amb $k \in R$. Demostreu que $\Phi = \hat{B}\Psi_i$ és funció pròpia de l'operador \hat{A} amb valor propi $a_i + b$, és a dir, que \hat{B} actua a manera d'operador de creació sobre els autovectors de l'operador \hat{A} .
19. Un important resultat de l'aplicació exponencial és: $e^a e^b = e^{a+b}$. Recordeu que $e^x = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^k}{k!}$. Demostreu que cal que $[a, b] = 0$ per tal

que siga cert que $e^a e^b = e^{a+b}$. Seguiu el següent procediment: (a) demostreu que per tal que siga cert que $a^2 + b^2 + 2ab = (a + b)^2$ cal que $[a, b] = 0$. De manera semblant podríeu demostrar (**NO** es demana que ho demostreu ara!) que també cal que $[a, b] = 0$ per tal que siga cert que $a^3 + b^3 + 3ab^2 + 3a^2b = (a + b)^3$. I per a que, en general, $\sum_{k=0}^s \binom{s}{k} a^k b^{s-k} = (a + b)^s$. (b) utilitzeu el resultat general anterior per a concloure que $e^a e^b = e^{a+b}$ sempre que $[a, b] = 0$.

20. Calculeu els commutadors: $[\hat{p}, x], [\hat{p}^2, x], [\hat{p}^3, x], [\hat{p}^4, x], [\hat{p}^k, x]$.
 (Us resultarà més fàcil si els calculeu en l'ordre que s'indica).
 A partir dels resultats obtinguts, calculeu el commutador $[\hat{T}_a, x]$, on \hat{T}_a és l'operador de translació: $\hat{T}_a = e^{a \frac{d}{dx}}$.
 Ajuda: $e^x = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^k}{k!}$.

21. Considereu una ona estacionària clàssica amb una dependència temporal harmònica: $y(x, t) = f(x) \cos \omega t$.

- Substituiu aquesta ona en l'equació clàssica del moviment ondulatori, $\frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = v^2 \frac{\partial^2 y}{\partial x^2}$, i trobeu l'equació clàssica de l'ona estacionària, $\frac{d^2 f(x)}{dx^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} f(x)$
- Substituiu la relació de De Broglie en aquesta equació.... Quina equació resulta?

Ajudes: $v = \frac{\lambda}{T} = \frac{\lambda \omega}{2\pi}$; $p = \sqrt{2m(E - V)}$.

22. Un electró està confinat a una caixa monodimensional de 20 Å. Calculeu el nombre de nivells entre 1 i 5 eV i la freqüència $\nu(cm^{-1})$ de la radiació que s'emetria en fer-se una transició entre els estats més alt i més baix de l'interval 1 a 5 eV esmentat. (Dades: càrrega de l'electró $1.6022 \cdot 10^{-19} C$, massa de l'electró $9.11 \cdot 10^{-31} Kgr$, $h = 6.6 \cdot 10^{-34} J \cdot sec$.)
23. Calculeu el nombre quàntic d'una bola de 10 gr que es mou a una velocitat de 10 m/s, confinada en una caixa monodimensional de longitud 1 m.
24. Quina és precisió la màxima amb la qual podem determinar el moment lineal d'un electró confinat a una caixa monodimensional de longitud $L = 10^{-10}$ m?

Ajuda: Principi de Heisenberg: $\Delta p \Delta x \geq \hbar/2$, amb $\Delta z = \sqrt{\langle z^2 \rangle - \langle z \rangle^2}$.
Estimeu la precisió com el doble de la desviació quadràtica.

Dades: $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$ J s.

25. Considereu una partícula en una caixa monodimensional, en l'estat quàntic n -èsim. Calculeu l'expressió que proporciona la probabilitat de trobar la partícula en la primera quarta part de la caixa ($0 \leq x \leq L/4$). Particularitzeu-ho per a $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$. Determineu el valor particular n per al qual aquesta probabilitat és màxima. Determineu el límit clàssic $n \rightarrow \infty$ d'aquesta probabilitat i discutiu breument si el resultat és clàssicament esperable.
26. El límit ($n \rightarrow \infty$) de la funció de la partícula a una caixa, $\Psi = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)$ és una constant $\Psi = C$. Calculeu C i indiqueu el significat físic de $|C|^2$.
27. La funció $\Psi(x)$ d'un cert estat d'una partícula en una caixa monodimensional de longitud L és $\Psi(x) = N \sin^5\left(\frac{\pi x}{L}\right)$. Indiqueu els possibles valors d'energia observables en aquest estat (en unitats d'energia $E_0 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}$) i la seua respectiva probabilitat d'observació.
Ajuda: $\sin^5 A = \frac{1}{16} (\sin 5A - 5 \sin 3A + 10 \sin A)$
28. Un sistema està descrit per la funció $\Psi = N e^{-ax^4}$ i té energia $E = 0$. Quina és la forma del potencial $V(x)$?
29. $\Psi = e^{-\frac{x^2}{2}}$ és l'autoestat d'un sistema amb energia $1/2$ u.e. ($\hbar = m = 1$):
- (a) Trobeu el potencial $V(x)$ a què està sotmés el sistema.
 - (b) Indiqueu si aquest sistema pot presentar algun estat estacionari de menor energia que aquest estat $\Psi = e^{-\frac{x^2}{2}}$. Justifiqueu la resposta.
30. (juny 98) Un sistema està descrit per la funció $\Phi = N \sin \theta e^{-r^2}$ i té energia $E = 0$. Quina és la forma del potencial $V(r, \theta)$ si $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2}$?

31. Un sistema està descrit per la funció $\Psi = Ne^{-ax^2}$ i té energia $E = 0$. Determineu la forma del potencial $V(x)$.

32. El primer postulat de la mecànica quàntica afirma que l'estat $\Psi(r, t)$ d'un sistema ha de ser solució de l'equació de Schrödinger: $\hat{\mathcal{H}}\Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}$, on $\hat{\mathcal{H}}$ és l'Hamiltonià del sistema.

(a) Comproveu que l'estat no estacionari $\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}}\Psi_{1s}e^{it/2} + \frac{1}{\sqrt{2}}\Psi_{2p_z}e^{it/8}$ (que està escrit en unitats atòmiques: $\hbar = m_e = e = 1$) és solució de l'esmentada equació de Schrödinger.

(b) Calculeu l'energia mitjana d'aquest estat.

Ajuda: l'energia dels estats estacionaris de l'hidrogen és $E = -\frac{1}{2}\frac{1}{n^2}$ a.u.

33. Fiqueu un contraexemple que invalide la següent afirmació:

"Si la magnitud física F és compatible amb la magnitud física G i la magnitud física G ho és amb la magnitud física H, aleshores la magnitud física F serà compatible amb la magnitud física H."

34. Siguen ϕ_1 i ϕ_2 les funcions d'una partícula en una caixa monodimensional de longitud unitat amb $n = 1$ i $n = 2$, respectivament. Si hi ha un electró en cadascun d'aquests orbitals, les parts espacials del triplet ψ_- i singlet ψ_+ són:

$$\psi_- = \frac{\sqrt{2}}{2}(\phi_1\phi_2 - \phi_2\phi_1); \psi_+ = \frac{\sqrt{2}}{2}(\phi_1\phi_2 + \phi_2\phi_1)$$

Imagineu que la partícula 1 està dins d'un interval dx al voltant de $x = 0.25$ i que la partícula 2 està dins d'un altre interval dx al voltant de $x = 0.255$. Mostreu que $\psi_-(x_1 = 0.25; x_2 = 0.255)$ és molt petita, mentre que $\psi_+(x_1 = 0.25; x_2 = 0.255)$ és gran. Justifiqueu el diferent resultat que s'assoleix, basant-vos en el principi de Pauli.

35. Per al cas d'una partícula confinada a una caixa bidimensional de longituds (L_x, L_y) , calculeu la probabilitat de trobar l'esmentada partícula dins un interval $\{0 < x < \frac{L_x}{3}; \frac{L_y}{4} < y < \frac{L_y}{2}\}$ quan el seu estat està definit pels nombres quàntics $(n_x = 1; n_y = 2)$

36. Demostreu que $\langle \Psi_v | \xi | \Psi_{v'} \rangle = \delta_{v, v \pm 1}$ (regla de selecció vibracional).
37. Per simple inspecció, indiqueu perquè $(2 + \xi - 2\xi^2)e^{-\xi^2/2}$ no pot ser una funció pròpia de l'oscil·lador harmònic.
38. L'operador de creació $b^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(x - \frac{d}{dx})$ permet trobar qualsevol estat de l'oscil·lador harmònic a partir del coneixement de l'estat fonamental, $\Psi_0 = \pi^{-\frac{1}{4}} e^{-x^2/2}$. Determineu Ψ_2 .
39. Calculeu els autovalors d' $\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2 + bx$. Ajuda: Escriviu primer l'Hamiltonià en forma adimensional treient $\hbar\omega$ factor comú. Feu després el canvi $\xi = (\frac{m\omega}{\hbar})^{1/2}x$. Finalment, porteu l'Hamiltonià resultant a la forma purament quadràtica (recordeu que $(ay+b)^2 - b^2 = a^2y^2 + 2aby$).
40. La freqüència de vibració de ^1HBr és $\nu = 4.99 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$. Calculeu la freqüència de vibració del ^3HBr , sota la hipòtesi que la força d'enllaç és idèntica en ambdues molècules. (Massa atòmica del Br 79.9 uma.)
41. Hi ha algun valor de β per al qual $\Psi(x) = (\frac{\beta^3}{9\pi})^{\frac{1}{4}}(4\beta x^3 - 3x)e^{-\beta x^2}$ és una autofunció de l'Hamiltonià de l'oscil·lador harmònic? Descriviu (i apliqueu) un procediment que permeti esbrinar si hi ha algun β per al qual $\Psi(x)$ siga autofunció de l'esmentat Hamiltonià. En cas afirmatiu, substituïu β en l'anterior funció $\Psi(x)$ i determineu quin seria el seu nombre quàntic.
42. Calculeu la integral $\langle v | 2i\hat{p}x | v \rangle$, on $|v\rangle$ representa un estat de l'oscil·lador harmònic. (Recordeu que, en a.u., $\hbar = 1$)
43. El punt de retorn d'un sistema és aquella vàlua de la coordenada per a la qual l'energia cinètica és zero i, aleshores, l'energia total és igual a l'energia potencial. Clàssicament no es pot traspasar aquest punt (una pedra llançada cap amunt amb una energia E no pot anar més enllà d'una alçada $h = E/mg$). Però quànticament sí que es pot. (a) Calculeu l'expressió del punt clàssic de retorn per a un oscil·lador harmònic a un estat Φ_n . (b) Calculeu la probabilitat de trobar l'oscil·lador més

enllà del punt de retorn ξ_{TP} quan aquest l'oscil·lador es troba a l'estat fonamental $\Phi_0 = \pi^{-1/4} e^{-\xi^2/2}$.

Dades: Es defineix la funció error $\text{Erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-x^2} dx$. A la taula següent hi ha alguns valors d'aquesta funció que podeu utilitzar. Podeu aproximar altres valors mitjançant interpolació lineal.

x	0	1/2	1	3/2	2
Erf	0	0.5205	0.8427	0.9661	0.9953

44. Sabem que $[\widehat{L}^2, \widehat{L}_x] = 0$ i que $[\widehat{L}^2, \widehat{L}_z] = 0$. Vol dir açò que hi podrà haver coneixement simultani de dues components del moment angular? Expliqueu breument la resposta.
45. Demostreu que la funció $\Phi_{\ell,m}(\vec{r}) = x^2 + y^2 - 2z^2$ és pròpia de \widehat{L}^2 i \widehat{L}_z amb valors propis $\ell(\ell+1)\hbar^2$ i $m\hbar$, respectivament. Quins són els valors de ℓ i m ? Prenent la funció anterior $\Phi_{\ell,m}(\vec{r})$ com a punt de partida, trobeu, amb l'operador \widehat{L}_+ , una altra funció pròpia de \widehat{L}^2 i \widehat{L}_z amb igual ℓ i una unitat major de m .
46. Per a una partícula a un anell $\Psi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos 3\phi$. Escriviu l'Hamiltonià, evaluateu $\widehat{\mathcal{H}}\Psi$, identifiqueu energia i número quàntic. És el moment angular una constant de moviment? Justifiqueu la resposta. Nota: $\widehat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$.
47. Considereu una partícula confinada en una caixa esfèrica de radi r_0 , i.e. dins de la caixa ($r < r_0$) el potencial és zero ($V(r) = 0$) i fora de la caixa ($r > r_0$) el potencial és infinit ($V(r) = \infty$). Calculeu els autovalors E_n i autovectors $R_n(r)$ en el cas que el moment angular siga zero. Considereu unitats atòmiques ($\hbar = m = e = 1$).
Ajuda: El canvi $R_n(r) = Y(r)/r$ dona lloc a una equació diferencial per a $Y(r)$ que és més fàcil de resoldre. Conegut $Y(r)$ la determinació de $R_n(r)$ és immediata.
48. Demostreu que si $|LM\rangle$ és pròpia de \widehat{L}_z , aleshores:

$$\langle LM | \widehat{L}_x | LM \rangle = \langle LM | \widehat{L}_y | LM \rangle = 0$$

Exemplifiqueu-ho en el cas de la funció $|LM\rangle = x + iy$.

49. Demostreu que malgrat que les funcions d'espín α i β no són funcions pròpies de \hat{S}_x (ni de \hat{S}_y), sí que són pròpies de \hat{S}_x^2 (i de \hat{S}_y^2). Discutiú el significat físic d'aquest resultat.
50. Demostreu que la funció $d_{xy} = xy$ és pròpia de \widehat{L}^2 pero no ho és de \hat{L}_z .
51. Demostreu que si hi ha un electró en cadacún dels orbitals $2p_{+1}$, $2p_0$ i $2p_{-1}$, la densitat de càrrega resultant presenta una distribució esfèrica.
52. Indiqueu i justifiqueu breument quines, d'entre les següents afirmacions, són veritat i quines són falses. (En cas que una afirmació siga falsa, la millor justificació és un contraexemple.)
- (a) El nombre quàntic n de la partícula confinada dins d'una caixa unidimensional de longitud L val $1,2,3,\dots$ (no s'admet, però, la vàlua $n = 0$). Per al cas de la partícula confinada dins d'una caixa tridimensional hi ha tres nombres quàntics (p, q, s). Contràriament al que passa amb el nombre quàntic n , en la terna (p, q, s) poden haver fins a dos zeros. Així doncs, són possibles els estats definits pels nombres quàntics $(1,0,0)$, $(1,1,0)$, etc. No és admissible, però, la terna $(0,0,0)$.
 - (b) Al cas de l'oscil·lador harmònic, com en altres problemes unidimensionals, el nombre de nodes de les funcions pròpies creix a mesura que creix l'energia total dels estats. Els estats més excitats presenten més nodes que els menys excitats, les seues funcions d'ona canvien de signe més vegades i, en conseqüència, el valor mitjà de les seues energies cinètiques és menor que les dels estats més baixos, encara que les energies totals (suma d'energies cinètica i potencial) siguen majors.
 - (c) L'operador $L_+ = L_x + iL_y$ és hermític.
 - (d) Els nombres quàntics (n, l, m_l) dels orbitals $2p_x$, $2p_y$ i $2p_z$ són, respectivament, $(2, 1, 1)$, $(2, 1, 0)$, $(2, 1, -1)$.
53. Calculeu les següents integrals (en a.u.):

$$\int \Psi_{2p_x} \hat{L}_z \Psi_{2p_x} dv \qquad \int \Psi_{2p_x} \hat{L}_x \Psi_{2p_0} dv$$

$$\int \Psi_{3d_{z^2}} \Psi_{2p_x} dv \qquad \int \Psi_{2p_x} \widehat{L^2} \Psi_{2p_x} dv$$

54. Calculeu les següents integrals (en a.u.):

$$\int \Psi_{3d_{z^2}} \widehat{L}_z \Psi_{2p_0} dv \qquad \int \Psi_{2p_x} \widehat{L}_x \Psi_{2p_x} dv$$

55. Una partícula que es mou dins d'un anell, en absència de camps externs ($\widehat{\mathcal{H}} = \frac{\widehat{L}_z^2}{2I}$), es troba a un estat definit per $\phi(\theta) = N \cos 2\theta$. És estacionari aquest estat? Raoneu la resposta.

56. Un objecte puntual de massa m i càrrega elèctrica e que rota lliurement (rotor rígid) produeix un dipol magnètic $\vec{\mu} = \frac{e}{2m} \vec{L}$ associat al seu moment angular \vec{L} , (recordeu l'experiment de Stern i Gerlach). La seua energia és $E_0 = \frac{L^2}{2I}$ on I és el moment d'inèrcia.

Si afegim un camp magnètic extern perpendicular a l'eix x , $\vec{B} = B_z \vec{k} + B_y \vec{j}$, es produeix una interacció $E_{int} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -(\mu_x B_x + \mu_y B_y + \mu_z B_z)$. Al cas considerat $B_x = 0$. Per tant, l'energia total val $E = E_0 + E_{int} = aL^2 + bL_z + cL_y$ (a, b, c són constants) i l'Hamiltonià és $\widehat{\mathcal{H}} = a\widehat{L}^2 + b\widehat{L}_z + c\widehat{L}_y$.

- Físicament sabem que per l'acció dels camps externs es reorienten els dipols, però no canvien el valor del seu mòdul. Comproveu que, en efecte, $[\widehat{\mathcal{H}}, \widehat{L}^2] = 0$.
- Imagineu que abans de l'aplicació del camp extern, l'estat del rotor presenta $\ell = 1$. Considereu el cas $c = 0$. Quines són les energies que podríem mesurar del sistema en presència d'aquest camp?
- Idèntic al punt anterior però ara $c \neq 0$ i $b = 0$.

Dades: $J_{\pm}|JM\rangle = \sqrt{J(J+1) - M(M \pm 1)}|JM \pm 1\rangle$ a.u.

57. Calculeu les següents integrals (en a.u.):

$$\int \Psi_{2p_x} \widehat{L}_z \Psi_{2p_y} dv \qquad \int \Psi_{2p_x} \widehat{L}_+ \Psi_{2p_y} dv \qquad \int \Psi_{2p_z} \widehat{L}_x \Psi_{2p_y} dv$$

$$\int \Psi_{2p_z} \widehat{L}_y \Psi_{2p_x} dv \qquad \int \Psi_{2p_z} \widehat{L}_x \Psi_{2p_x} dv$$

Ajuda: $J_{\pm}|J, M\rangle = \sqrt{J(J+1) - M(M \pm 1)}|J, M \pm 1\rangle$ a.u.

58. Per comparar polièns lineals i anulars podem utilitzar, en primera aproximació, els models de caixa i anell. Podem considerar que la longitud de la caixa és igual a la longitud del poliè lineal, mentre que l'anell *on rodèn* els electrons està inscrit dins del polígon molecular. En aquest problema assumirem, per a simplificar, una relació constant entre la longitud de la caixa (L) i la de l'anell ($2\pi R$) que representen un poliè lineal i un anular del mateix nombre de carbonis: $L = \sqrt{4/3} (2\pi R)$. Considerem la sèrie de polièns C_4 , C_6 , C_8 i C_{10} (amb 4, 6, 8, 10 àtoms de carboni). Calculeu la relació entre l'energia del poliè lineal representat per una caixa i el del mateix nombre de carbonis, representat per un anell. Compareu els vostres resultats amb l'antiga regla d'aromaticitat ($4n + 2$) i antiaromaticitat ($4n$). Aquestes regles afirmen que els polièns anulars amb un nombre de carbonis igual a $(4n + 2)$, $n = 1, 2, 3 \dots$ són més estables que els lineals. El contrari passa si el nombre de carbonis és $4n$.

59. Sabem que $[\hat{L}_z, \hat{L}_x] \neq 0$. Imagina un estat $|\ell m\rangle$ tal que, en unitats atòmiques, $\hat{L}_z|\ell m\rangle = m|\ell m\rangle$ i $\hat{L}^2|\ell m\rangle = \ell(\ell + 1)|\ell m\rangle$. La component L_x quedaria desconeguda. Físicament podríem pensar que si fem una sèrie extensa de mesures d' L_x i calculem la mitjana, aquesta hauria de ser zero, atès que qualsevol rotació positiva o negativa al voltant de l'eix X sembla igualment possible. Demostreu-ho matemàticament.

60. Calculeu les tres integrals següents:

$$\langle \alpha | \hat{S}_x | \beta \rangle \quad \langle 2p_0 | \hat{L}_x | 2p_1 \rangle \quad \langle 3d_{z^2} | 3p_z \rangle.$$

61. Amb quina coordenada (x, y o z) és compatible \hat{L}_z ?

62. Calculeu $\langle \Psi_0 | \hat{L}_z | \Psi_0 \rangle$ a una caixa quadrada bidimensional. Ajuda: treballa en coordenades cartesianes.

63. Calculeu les integrals $\langle \Psi_v | \xi | \Psi_{v+2} \rangle$, $\langle 3p_z | 2p_z \rangle$.

64. Calculeu els adjunts de \hat{L}_+ i \hat{L}_x .

65. Considereu la funció d'espín $\Sigma(\sigma) = 1/\sqrt{2}(\alpha + \beta)$.
- Comproveu que $\Sigma(\sigma)$ és funció pròpia de \widehat{S}^2 i \widehat{S}_x però no de \widehat{S}_z .
 - Calculeu $\langle \Sigma(\sigma) | \widehat{S}^2 | \Sigma(\sigma) \rangle$, $\langle \Sigma(\sigma) | \widehat{S}_x | \Sigma(\sigma) \rangle$ i $\langle \Sigma(\sigma) | \widehat{S}_z | \Sigma(\sigma) \rangle$.
66. Clàssicament una partícula no pot sobrepassar aquell punt on l'energia total iguala l'energia potencial (punt de retorn). Per a l'hidrogen, $\Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{a^{3/2}} e^{-r/a}$, $a = \frac{\hbar^2}{me^2}$, $E_{1s} = -\frac{me^4}{2\hbar^2}$. Calculeu el punt (radi) de retorn $r_{\infty}^{(1s)}$ i la probabilitat que $r^{(1s)} > r_{\infty}^{(1s)}$.
67. Demostreu que, excloent l'espín, el grau de degeneració d'un determinat nivell energètic n d'un àtom hidrogenoide és igual a n^2 .
68. (a) Els orbitals de l'hidrogen $\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)$ són funció de tres coordenades espacials i estan etiquetats per tres números quàntics. Indiqueu els possibles valors d'aquests. Quin són els números quàntics dels orbitals $2p_z$ i $2p_x$?
- (b) L'estat fonamental de l'hidrogen presenta degeneració 2. Indiqueu els números quàntics que etiqueten aquests dos estats degenerats.
69. Representeu per $1s$, $2s$, $3s$ els corresponents orbitals normalitzats de l'hidrogen. Quin és el valor mitjà de l'energia (a.u.) d'un estat de l'àtom d'hidrogen descrit per la funció $\Psi = \frac{1}{\sqrt{3}}(1s + 2s + 3s)$?
70. Normalitzeu les funcions no ortogonals $\chi_1 = e^{-r}$ i $\chi_2 = re^{-r}$. A partir d'aquestes construïu una altra funció Φ que siga ortogonal a χ_1 .
Ajuda: $\int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$.
71. Un estat de l'hidrogen està representat per la funció no normalitzada $\Psi = 0.1(1s) + 0.2(2p_1) + 0.3(3d_2)$. Calculeu el valor mitjà (a.u.) de l'operador \widehat{L}_z en aquest estat.
72. La funció Φ_{211} de l'àtom d'hidrogen és:

$$\Phi_{211} = \frac{1}{8\pi a_0^4} r \sin \theta e^{i\phi} e^{-\frac{r}{2a_0}}$$

on a_0 és el radi de Bohr. Calculeu el valor r_0 que fa màxima la distribució de probabilitat radial.

73. Indiqueu i justifiqueu breument quines, d'entre les següents afirmacions, són veritat i quines són falses. (En cas que una afirmació siga falsa, la millor justificació és un contraexemple.)

- (a) Φ és zero en la posició del nucli per a tots els estats estacionaris de l'àtom d'hidrogen.
- (b) A l'àtom d'hidrogen el valor permès més baix del número quàntic n és zero.
- (c) La probabilitat de trobar l'electró en la posició del nucli és zero per a tots els estat estacionaris de l'àtom d'hidrogen.
- (d) Els orbitals descrits per la terna ($n = 2$; $l = 1$; $m = 0, \pm 1$) s'anomenen orbitals 2p, i la seua *forma* es correspon amb dues esferes tangents alineades al llarg dels eixos x, y, z, segons el cas.

74. Comproveu que l'orbital atòmic $d_{xy} = xy$ és funció pròpia de \hat{L}^2 però no de \hat{L}_z .

75. Des d'un punt de vista matemàtic formal l'equació d'atracció de masses de Newton, $F = G \frac{Mm}{r^2}$, i la d'atracció de càrregues de signe contrari de Coulomb, $F = K \frac{Qq}{r^2}$, són idèntiques: atés que G, M, m, K, Q, q són constants, totes dues poden representar-se per una única equació, $F = \frac{A}{r^2}$, on A és una constant que tindrà una vàlua o altra segons estudiem interacció elèctrica o gravitatòria. Imagineu que la força que manté unit l'àtom d'hidrogen és únicament gravitatòria en lloc d'únicament elèctrica,¹

(i) Quina seria l'energia fonamental E_0 ?

(ii) Quin seria el radi de la primera òrbita de Bhor?

Dades per a l'hidrogen (sistema MKS): $E_n = -\frac{Ke^2}{2a_0} \frac{1}{n^2}$, $a_0 = \frac{\hbar^2}{mKe^2}$,
 $e = 1.602 \cdot 10^{-19} C$, $M = 1.6726 \cdot 10^{-27} Kg$, $m = 9.1096 \cdot 10^{-31} Kg$,
 $G = 6,673 \cdot 10^{-11} Nm^2/Kg^2$, $K = 9 \cdot 10^9 Nm^2/C^2$, $\hbar = 1.05459 \cdot 10^{-34} Js$

¹De fet totes dues hi són presents a l'àtom però l'elèctrica és moltes ordres de magnitud més gran que la gravitatòria, motiu pel qual es rebutja sistemàticament aquesta darrera, enfront de la primera, en els càlculs atòmics i moleculars.

76. L'energia de l'àtom d'hidrogen en a.u. és $E_n = -\frac{1}{2} \frac{1}{n^2}$. Un àtom d'hidrogen està a un estat normalitzat $\Psi = \Phi(x, y, z)\Sigma(\sigma)$, on $\Phi(x, y, z)$ és la funció espacial:

$$\Phi(x, y, z) = \frac{1}{\sqrt{3}}[\Phi_{3d_{z^2}} + i(\Phi_{2p_z} - \Phi_{2p_{-1}})]$$

i $\Sigma(\sigma)$ la funció d'espín:

$$\Sigma(\sigma) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha - \beta)$$

Calculeu el valor mitjà de l'energia, $\langle E \rangle$, del moment angular, $\langle \widehat{L}^2 \rangle$, de la component z del moment angular, $\langle \widehat{L}_z \rangle$, de l'espín total, $\langle \widehat{S}^2 \rangle$ i de la component z del moment d'espín $\langle \widehat{S}_z \rangle$.

77. Imagineu que heu calculat $\alpha = \langle \Psi_{3d_0} | r^2 | \Psi_{3d_0} \rangle$ i $\beta = \langle \Psi_{3d_2} | r^2 | \Psi_{3d_2} \rangle$. Qui creieu que serà major α o β ? Per què?

78. Sabem que $\Psi_{2p_0} = Ae^{-r/2a_0} \cos \theta$. Determineu A .

Recordeu que $\int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$

79. Entre les següents configuracions, quina o quines són incorrectes i per què: $2p_{-1}$, $4s$, $3f_2$.

80. Sabem que $\Psi_{2p_y} = \frac{1}{\sqrt{32\pi a_0^3}} r e^{-r/2a_0} \sin \theta \sin \phi$ i que $\widehat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$. Calculeu el valor mitjà $\langle \Psi_{2p_y} | \widehat{L}_z | \Psi_{2p_y} \rangle$. Nota: Podeu fer ús de mètodes algebraics o analítics, segons us estimeu més.

81. Proposem la funció

$$\Psi = \begin{cases} \sqrt{\frac{1}{L}} \cos \frac{\pi x}{2L} & \text{si } |x| \leq L \\ 0 & \text{si } |x| > L \end{cases} \quad (6.1)$$

per a descriure l'estat fonamental de l'oscil·lador harmònic. Trobem que: $\langle \Psi | (-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2) | \Psi \rangle = \frac{\hbar^2 \pi^2}{8mL^2} + kL^2 \frac{4\pi^2 - 24}{24\pi^2}$. Es demana l'energia que proporciona el mètode variacional si L és el paràmetre a optimitzar. Compareu el resultat amb l'energia exacta $\frac{1}{2} \hbar \omega$.

82. El model de caixa monodimensional de longitud $L = m r$ permet fer una descripció qualitativa de l'estructura π -electrònica de poliens conjugats amb m àtoms de carboni amb una distància r entre carbonis veïns. Un model més realístic consisteix a fer que el potencial de la caixa no siga constant ($V = 0$) sinó que varie periòdicament amb mínims sobre les posicions nuclears ($V = V_0 \cos \frac{2\pi}{r} x$). Més realístic encara és el mètode Hückel. Considereu el radical al·lil ($CH_2 - CH = CH_2$). Calculeu la relació $\Delta = \frac{E_2 - E_1}{E_1 - E_0}$ entre les energies dels nivells d'energia més baixos que obteniu amb els mètodes que s'indiquen:
- amb el mètode Hückel
 - amb un model de caixa de longitud $L = 3 r$
 - amb el model anterior corregit a primer ordre de pertorbació amb un potencial $\hat{V} = 4 \cos \frac{2\pi}{r} x$ u.e. ($1 \text{ u.e.} = E_0$ de l'apartat anterior).
 - Calculeu els elements $\langle \Psi_i | \hat{V} | \Psi_j \rangle$, $i, j = 0, 1, 2$. A partir del resultat indiqueu (raoneu) si un segon ordre de pertorbació canviaria els resultats substancialment.
83. Siga una partícula en una caixa monodimensional sotmesa a un potencial $V(x) = -A \sin \frac{\pi x}{a}$ si $0 < x < a$ i infinit fora d'aquest interval. Fent ús de la teoria de pertorbacions de primer ordre sobre un problema no pertorbat (partícula a una caixa monodimensional amb $V = 0$) calculeu l'energia aproximada de l'estat n -èsim.
84. S'ha resolt un problema mecanoquàntic de tres formes diferents amb els resultats (diferents) que s'especifiquen a continuació:
- Resolució exacta de l'equació de Schrödinger: $E_0 = -2.5 \text{ a.u.}$
 - Amb un mètode aproximat de pertorbacions: $E_0 = -2.4 \text{ a.u.}$
 - Amb un mètode aproximat de variacions: $E_0 = -2.6 \text{ a.u.}$

En llegir els resultats un estudiant assegura que almenys a un dels càlculs s'ha fet un error. Podríeu dir quina inconsistència condueix l'estudiant a concloure que s'ha fet almenys una errada als càlculs?

85. Normalment pensem en una caixa monodimensional horitzontal. Imagineu-la vertical. Aleshores apareix l'energia potencial gravitatòria $V = mgh$, on $g = 9.8 \text{ m/s}^2$. Considereu una caixa de longitud $L = 10 \text{ \AA}$

10^{-9} m. Seria correcte fer ús de la teoria de pertorbacions per a calcular (amb fiabilitat) els nivells d'energia d'un electró a l'esmentada caixa vertical? Raoneu la resposta.

Ajuda: $\Psi_n^{(0)} = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi}{L} x$; $E_n^{(0)} = \frac{\hbar^2 n^2}{8mL^2}$; $E_n^{(1)} = \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{V} | \Psi_n^{(0)} \rangle$

Dades: $\hbar = 6.626 \cdot 10^{-34}$ J s; $m_e = 9.109 \cdot 10^{-31}$ Kg.

86. Considereu una molècula diatòmica $A - B$. Anomenem r_0 a la seua distància d'equilibri internuclear i $x = r - r_0$ al desplaçament respecte d'aquesta distància d'equilibri (el qual presenta el mínim d'energia potencial). Assumim l'origen d'energia potencial a desplaçament zero (és a dir: $V(0) = 0$). L'energia potencial $V(x)$ associada a la vibració pot expandir-se en sèrie Taylor segons:

$$V(r - r_0) = V(x) = V(0) + V'(0)x + \frac{1}{2!}V''(0)x^2 + \dots$$

Com que resulta que $V(0) = V'(0) = 0$, si tallem la sèrie després del tercer terme ens queda $V(x) = \frac{1}{2!}V''(0)x^2 \equiv \frac{1}{2}kx^2$. En altres paraules, la vibració molecular està descrita, en primera aproximació, per un oscil·lador harmònic i, aleshores, els nivells d'energia són $E_v = (v + \frac{1}{2})\hbar\omega$, on: $v = 0, 1, 2, \dots$, $\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$, k és la constant de força ($V''(0)$) i μ la massa reduïda molecular.

Si volem ser més precisos en el càlcul dels nivells d'energia cal incloure més termes en la sèrie Taylor. Considerem els termes cúbic i quàrtic de l'esmentada sèrie, $\mathcal{H}'_3 + \mathcal{H}'_4 = \alpha x^3 + \beta x^4$, on $\alpha = \frac{1}{3!}V'''(0)$, $\beta = \frac{1}{4!}V^{IV}(0)$, com Hamiltonians de pertorbació. (a) Mostreu la bondat de considerar el potencial hamònic, en demostrar que \mathcal{H}'_3 presenta una energia de pertorbació de primer ordre $E_v^{(1)} = \langle v | \mathcal{H}'_3 | v \rangle$ nula. (b) Calculeu l'energia de pertorbació de primer ordre $E_v^{(1)} = \langle v | \mathcal{H}'_4 | v \rangle$ associada al terme quàrtic.

Ajuda: Utilitzeu els operadors de creació i aniquilació. Recordeu que $b|v\rangle = \sqrt{v}|v-1\rangle$ i $b^+|v\rangle = \sqrt{v+1}|v+1\rangle$.

87. Una molècula diatòmica en rotació pot ser modelada per un rotor rígid: $E = L^2/2I$. L'Hamiltonià corresponent $\hat{\mathcal{H}} = \frac{1}{2I}\hat{L}^2$ presenta els harmònics esfèrics $|Y_{\ell m}\rangle$ com autofuncions associades als autovalors $E_\ell = \ell(\ell + 1)/2I$ a.u.

Considerem que el rotor no és rígid del tot sinó que, en girar, s'estira lleugerament amb una energia potencial elàstica $V = \frac{1}{2}k(r - r_e)^2$. Mentre gira hi ha, doncs, una força centrífuga mv^2/r que compensa la força elàstica centrípeta $k(r - r_e)$. La igualació d'aquestes forces:

$$k(r - r_e) = \frac{mv^2}{r} = m\omega^2 r = \frac{m^2 r^4 \omega^2}{mr^3} = \frac{L^2}{mr^3}$$

permet reescriure l'energia potencial en la forma:

$$V = \frac{1}{2}k \left[\frac{L^2}{kmr^3} \right]^2 = \frac{1}{2} \frac{L^4}{km^2 r^6} = \frac{1}{2} \frac{L^4}{m I^3} = \frac{1}{2} \frac{L^4}{\omega^2 I^3}$$

Feu la hipòtesi que la constant elàstica k és molt gran, de manera que $r \approx r_e$ i que podem considerar I com una constant. Calculeu, sota aquestes hipòtesis, els autovalors i autovectors del rotor elàstic.

88. Fent ús de la funció $\Psi(x) = e^{-ax^2}$, obteniu una aproximació al valor de l'energia de l'estat fonamental de l'oscil·lador quàrtic descrit per l'Hamiltonià: $\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^4$
89. Fent ús de la teoria de pertorbacions de primer i segon ordre, calculeu l'energia E_n de l'oscil·lador harmònic pertorbat amb $\hat{\mathcal{H}}' = \beta x^3$. Ajuda: Us serà més fàcil si empreu mètodes algebraics.
90. (a) Amb 3 electrons podem obtenir dos acoblaments d'espín $\frac{1}{2}$, descrits per les funcions $\phi_1 = 2\alpha\alpha\beta - \alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha$ i $\phi_2 = \alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha$. Normalitzeu aquestes funcions.
 (b) L'orbital molecular $\phi = \frac{1}{2}\psi_1 + \frac{3}{4}\psi_2$ està normalitzat, com també ho estan els orbitals atòmics ψ_1 i ψ_2 . Calculeu el solapament $S_{12} = \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle$.
91. Considerem la funció $\Phi = 1s(1)3d_2(2)\alpha(1)\alpha(2)$ corresponent a un estat excitat de l'àtom d'heli. (a) A quin terme pertany aquesta funció? (b) És satisfactòria aquesta funció des del punt de vista de les simetries que deriven del principi de Pauli? En cas negatiu, modifiqueu-la fins a obtenir-ne una altra amb la simetria adient.
92. Calculeu els termes de la configuració $1s^2 2s^2 2p^4$ del N.

93. (a) Calculeu els termes de la configuració $1s^2 2s^2 2p^6 3p^5 g$.
 (b) Quants estats pertanyen al terme definit per $L = 2$ i $S = 1$?
 (c) Quants estats pertanyen a les configuracions $1s^2 2s^2 2p^2$ i $1s^2 2s^2 2p^3 p$ del carboni?
94. Calculeu quants microestats presenten les configuracions electròniques següents: $1s^2 2s^2 2p^3$, $1s^2 2s^2 2p^2 3s$ i $1s^2 2s^2 2p^2 3p$.
95. Calculeu els termes, i el nombre d'estats de cada terme, que s'originen de la configuració electrònica $1s^2 2s^2 2p^3 d$.
96. Calculeu els termes, així com el nombre de microestats que hi ha a cada terme, que s'originen de les configuracions electròniques $2s 2p$, $3d^2$, $2p^3 p$ i $3s^3 p^3 d$.
97. Determineu els termes espectroscòpics associats a la configuració pf^2 . Calculeu el nombre total de microestats. Calculeu el nombre de microestats de cada terme.
98. Determineu els termes espectroscòpics associats a les configuracions $3p^4 p^2$ i $3p^4 p^4$. Calculeu el nombre total de microestats. Calculeu el nombre de microestats de cada terme. (Comproveu que la suma de microestats dels termes coincideix amb el nombre total de microestats associats a la configuració electrònica.)
99. Indiqueu i justifiqueu breument si la següent afirmació és veritat o no: La funció de qualsevol conjunt de fermions és un determinant de Slater.
100. Indiqueu i justifiqueu breument quines, d'entre les següents afirmacions, són veritat i quines són falses. (En cas que una afirmació siga falsa, la millor justificació és un contraexemple.)
- (a) Les configuracions electròniques del Ni i Cu són, respectivament, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^8$ i $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s 3d^{10}$. (Ho podeu comprovar en la taula periòdica.) Podem concloure d'aquests fets que en el cas del Ni l'orbital $4s$ és més estable que el $3d$ (per això $4s$ s'ocupa totalment mentre $3d$ encara presenta dues posicions lliures), i succeeix a l'inrevés en el cas del Cu (on s'omplin completament els orbitals $3d$ mentre l'orbital $4s$ està mig buit).

- (b) Si acoblem els espins de cinc electrons de totes les maneres possibles podem obtenir cinc doblets, tres quadruplets i un sextuplet.
101. Tenim les funcions d'espín $\{\alpha\alpha, \alpha\beta, \beta\alpha, \beta\beta\}$ (i) Comproveu que no són pròpies d'espín. (ii) Trobeu-ne un conjunt ortonormal propi (ortonormalitzeu-les).
102. Si acoblem els espins de sis electrons de totes les maneres possibles, quins multiplets i quants multiplets de cada tipus podem obtenir? (Ajudeu-vos del *Branching diagram*). Si fem que els sis electrons ocupen tres orbitals, quins multiplets són ara possibles? Per què?
103. Proposem la funció

$$\Psi = N \begin{bmatrix} 1s(1)\beta(1) & 1s(2)\beta(2) & 1s(3)\beta(3) \\ 2s(1)\beta(1) & 2s(2)\beta(2) & 2s(3)\beta(3) \\ 3s(1)\beta(1) & 3s(2)\beta(2) & 3s(3)\beta(3) \end{bmatrix}$$

com a funció d'ona corresponent a un estat excitat de l'àtom de Liti. En aquesta la fórmula, $ns(i)\beta(i)$ representa l'espín-orbital ocupat per l'electró i . Aquest espín-orbital és producte de l'orbital ns (autofunció de l'Hamiltonià del Li^{+2}) i la funció d'espín $m_s = -1/2$. (a) Compleix aquesta funció el principi de Pauli? (b) Quins són els seus moments angulars L^2, L_z, S^2 i S_z ?

104. Si l'espín de l'electró fóra $3/2$, quants electrons de valència presentaria l'àtom de Liti?
105. Si acoblem set electrons de totes les maneres possibles, però amb la restricció que dos estiguen sempre aparellats, indiqueu quins tipus i quants multiplets de cada tipus obtindrem.
106. Calculeu
- (a) el nombre de microestats (únicament quants, no quins) en les configuracions $2p^33d^2, 2p^23p, 3p^3$, dels termes atòmics $^2P, ^3S, ^5D$ i moleculars $^1\Sigma, ^3\Pi$ i $^2\Delta$.

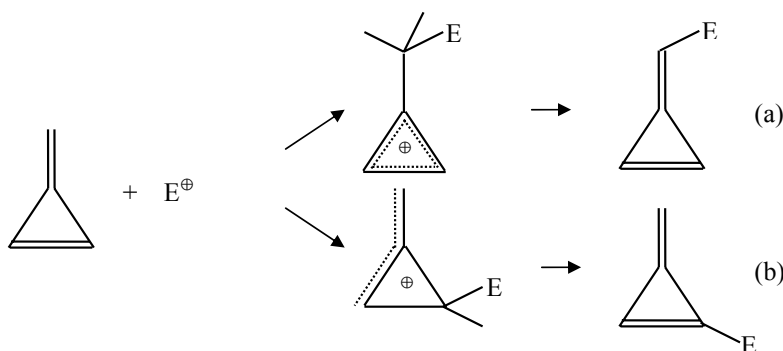
(b) La configuració electrònica fonamental del Ni és $4s^23d^8$. Quina és la configuració electrònica fonamental del Ni^{+2} ? Per què?

107. El tractament MO-LCAO d'una molècula A-B-C-D dóna lloc als següents orbitals:

$$\Psi_1 = \begin{bmatrix} a_1 \\ -b_1 \\ -c_1 \\ d_1 \end{bmatrix}; \Psi_2 = \begin{bmatrix} a_2 \\ -b_2 \\ c_2 \\ -d_2 \end{bmatrix}; \Psi_3 = \begin{bmatrix} a_3 \\ b_3 \\ c_3 \\ d_3 \end{bmatrix}; \Psi_4 = \begin{bmatrix} a_4 \\ b_4 \\ -c_4 \\ -d_4 \end{bmatrix}$$

on $a_i, b_i, c_i, d_i > 0$. Ordeneu els MOs de major a menor energia.

108. La substitució electrofílica $H_2C = C_3H_2 + E \rightarrow C_4H_3E$ presenta dos productes possibles a i b ($HEC = C_3H_2$ i $H_2C = C_3HE$, respectivament).



Amb l'ajut del mètode Hückel, indiqueu quin producte (a o b) és majoritari en aquesta reacció.

109. Amb l'ajut del mètode Hückel determineu quina és la geometria més estable del H_3^+ (triangular o lineal). També del H_3 i del H_3^- .

110. (a) Escriviu la funció d'ona MO (coordenades espacial i d'espín) corresponent a l'estat fonamental de la molècula d'hidrogen.
 (b) Escriviu la funció d'ona VB corresponent a aquest mateix estat.
 (c) Si el terme de repulsió electrònica fóra zero, quina de les dues funcions anteriors proporcionaria una millor descripció de l'estat considerat? Per què?

- (d) Escriviu una funció que contemple millor la correlació electrònica. Que siga capaç de descriure aquests estat per a qualsevol distància internuclear d'una manera més satisfactòria que el model MO i VB considerats.
111. Indiqueu i justifiqueu breument si la següent afirmació és veritat o no:
La funció d'ona d'orbitals moleculars (MO) de la molècula H_2 dona la mateixa participació a les formes iòniques (que assignen els dos electrons a un mateix orbital atòmic AO) que a les covalents (que assignen un electró a cada AO). Com que la molècula H_2 és diatòmica homopolar, cal que la contribució iònica siga zero. Per aquest motiu, la funció d'ona d'enllaços de valència (la qual fa participar únicament la part covalent) és la correcta per a descriure la molècula H_2 en la seua distància intermolecular d'equilibri.
112. Considereu l'estructura π -electrònica de la molècula $C(CH_2)_3$. Calculeu:
a) els 4 orbitals moleculars π : $\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4$, i les seues corresponents energies orbitals (en unitats α i β) $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \varepsilon_4$.
b) Les energies de les configuracions $|\phi_1^2\phi_2\phi_3\rangle$, $|\phi_1\phi_2^2\phi_3\rangle$ i $|\phi_1\phi_2\phi_3\phi_4\rangle$.
c) Per a la configuració fonamental, calculeu l'energia de ressonància (també en unitats β).
113. En quina molècula l'aproximació de Born i Oppenheimer donarà lloc a millor resultats, en l' H_2 o en el Br_2 ? Raoneu la resposta.
114. Escriviu les configuracions electròniques d'orbitals moleculars de l'estat fonamental de les molècules de B_2 i F_2 .
115. Un orbital híbrid és un orbital atòmic o molecular? Raoneu la resposta.
116. Construïu
(a) la funció d'ona d'orbitals moleculars de l' H_2 ,
(b) la funció d'ona d'enllaços de valència de l' H_2
(c) la funció d'ona d'enllaços de valència de l'hidrur de liti (LiH).



117. Per tal d'aplicar el mètode Hückel a molècules amb heteroàtoms, com ara el radical $H_2C \cdot CH \cdot NH$, cal canviar el valor de les integrals que impliquen els centres on hi ha els heteroàtoms. Considereu que per al radical esmentat és una bona aproximació assumir que: $\beta_{CN} \simeq \beta_{CC} = \beta$ i que $\alpha_N = \alpha_C + \beta$.
- Calculeu l'energia π -electrònica de l'estat fonamental.
 - Calculeu l'energia de ressonància per comparació del resultat anterior i el que deriva de la forma ressonant localitzada més estable: $H_2C - HC = NH$.
 - Comproveu que la forma $H_2C - HC = NH$ és més estable que la $H_2C = HC - NH$.
- Nota: Feu ús de mètodes numèrics per calcular els zeros del polinomi de tercer grau.

118. Calculeu les energies (en funció d' α i β) dels tres MOs (Hückel) no normalitzats següents,

Ψ	c_1	c_2	c_3	c_4	c_5	c_6
Ψ_a	1	2	2	1	1	1
Ψ_b	-1	0	0	-1	1	1
Ψ_c	1	1	-1	-1	1	-1

corresponents a la molècula:
$$1 \begin{matrix} \searrow \\ \nearrow \end{matrix} 5 \begin{matrix} \searrow \\ \nearrow \end{matrix} 2 - 3 \begin{matrix} \searrow \\ \nearrow \end{matrix} 4 \begin{matrix} \searrow \\ \nearrow \end{matrix} 6$$

119. Calculeu, per al cas del ciclobutadiè (C_4H_4), (a) les energies orbitals Hückel, (b) l'orbital molecular normalitzat de menor energia, (c) l'energia de ressonància de l'estat fonamental molecular. És aquest un compost aromàtic?
120. (a) Calculeu l'orbital molecular normalitzat Hückel del benzé (C_6H_6) associat a l'energia $\varepsilon = \alpha - 2\beta$.
- (b) Considereu el radical-molècula cíclica C_3H_3 . Calculeu l'orbital molecular normalitzat Hückel associat a l'energia $\varepsilon = \alpha + 2\beta$. Calculeu les altres dues energies orbitals.
- (c) Calculeu la longitud d'ona $\lambda(\text{Å})$ de la radiació electromagnètica que provocaria la transició entre les configuracions fonamental $|\phi_0^2\phi_1\rangle$ i l'excitada $|\phi_1^2\phi_2\rangle$ del C_3H_3 si $|\beta| = 2.4eV$ i $1eV = 1.9 \cdot 10^{-19} J$.

121. La transició π -electrònica ($\pi \rightarrow \pi^*$) menys energètica de l'espectre del butadiè apareix a una longitud d'ona $\lambda = 217$ nm. Calculeu la integral de β que apareix en la descripció Hückel d'aquesta molècula. Dades: $h = 6.62 \cdot 10^{-34}$ J.s ; $c = 2.998 \cdot 10^8$ m/s.
122. Considereu el radical al·lil C_3H_5 
- Calculeu-ne els autovalors i autovectors.
 - Fent ús de pertorbacions fins a primer ordre, estimeu l'estabilitat π que li proporciona a l'estat fonamental molecular el procés de ciclació: .
 - Estimeu-ho incloent fins al segon ordre de pertorbació.
123. Calculeu l'orbital molecular π del C_6H_6 associat amb l'energia $\alpha + 2\beta$.
124. Calculeu
- els termes de la configuració electrònica fonamental de l'oxigen $\dots 3\sigma_g^2 \pi_u^4 \pi_g^2$, així com el nombre de microestats de la configuració i de cadascun dels termes que heu calculat.
 - els termes de la configuració electrònica excitada $\dots 3\sigma_g^2 \pi_u^3 \pi_g^3$, així com el nombre de microestats de la configuració i de cadascun dels termes que heu calculat.
 - Indiqueu el caràcter enllaçant/antienllaçant dels MOs σ_g , σ_u , π_g i π_u . Justifiqueu la resposta en relació amb els nodes que presenten.
125. Imagineu un sistema descrit per un Hamiltonià $\hat{\mathcal{H}}$. Considereu funció LCAO aproximada de l'estat fonamental d'aquest operador $\Psi = a\phi_a + b\phi_b$, on $\{\phi_a, \phi_b\}$ estan normalitzats, $\langle \phi_a | \hat{\mathcal{H}} | \phi_a \rangle = -2$ a.u., $\langle \phi_b | \hat{\mathcal{H}} | \phi_b \rangle = -2$ a.u., $\langle \phi_a | \hat{\mathcal{H}} | \phi_b \rangle = -1$ a.u. i $\langle \phi_a | \phi_b \rangle = \frac{1}{4}$. Trobeu els coeficients variacionals a i b i l'energia associada.
126. Considereu l'orbital molecular $\frac{1}{2}(0, 1, 1, 0, -1, -1)$ del C_6H_6 . Calculeu-ne l'energia en termes dels paràmetres α i β .