

UNIVERSITAT JAUME I

Departament de Química Física i Analítica

Noves notes de
QUÍMICA QUÀNTICA

Josep Planelles

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 grandchildren.

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

Índex

1	Introducció als postulats de la teoria quàntica	1
1.1	Evidència corpuscular de la llum.	1
1.1.1	Energia d'un fotó (efecte fotoelèctric).	3
1.2	Ones d'electrons (experiment de Davisson-Germer)	5
1.3	Hipòtesis de DeBroglie	6
1.3.1	Que és una ona de matèria?	7
1.4	Equació de l'ona de matèria	7
1.5	Operadors	11
1.6	Estats estacionaris	12
1.7	Estats propis i no propis de l'operador Hamiltonià	14
1.8	Normalització de la funció d'ona	15
1.9	L'experiment del polaritzador de Dirac	16
1.10	Adjunt d'un operador. Operador hermític.	19
1.11	Valors mitjans	22
1.12	Compatibilitat i regles de commutació	24
1.13	La vella teoria quàntica: Quantificació de l'acció. Postulat de Bohr.	25
1.14	Postulats de la Mecànica Quàntica	30
2	Models analíticament resolubles	35
2.1	Partícula en una caixa tridimensional	36
2.2	Moviment vibracional	43
2.3	Moviment rotacional	52
2.4	Propietats generals dels problemes monodimensionals	56
2.5	Rotacions en tres dimensions. Moment angular	58
2.6	L'espín. Experiment de Stern i Gerlach	64
2.7	Suma de moments angulars	67
2.8	Acoblament espín-orbital	71
2.9	Moviment d'una partícula sota un camp central. Àtom d'hidrogen	74

2.9.1	Hamiltoniana quàntica. Part radial	75
2.9.2	Hamiltoniana quàntica completa en coordenades esfèriques	77
2.10	Espinorbitals	83
3	Introducció als sistemes polieletrònics i als mètodes aproximats	87
3.1	L'equació de Schrödinger per a un sistema polieletrònic	87
3.2	El model de partícules independents	89
3.3	L'efecte del terme de repulsió	90
3.4	El model autoconsistent SCF de Hartree	92
3.4.1	Imatges físiques al mètode de Hartree	95
3.4.2	El mètode SCF de Hartree-Fock	95
3.5	Mètodes variacional i pertorbacional	98
3.6	El mètode variacional	99
3.6.1	Estudi d'estats fonamentals	99
3.6.2	Estats excitats	100
3.6.3	Mètode de les variacions lineals	101
3.7	Aplicacions del mètode variacional	104
3.7.1	El mètode SCF de Hartree-Fock	104
3.7.2	El mètode Hückel	107
3.8	Teoria de pertorbacions independents del temps	109
3.8.1	Cas no degenerat	109
3.8.2	Cas degenerat	112
3.9	Exemples d'aplicació	113
3.9.1	Exemple de pertorbacions no degenerades de primer ordre	113
3.9.2	Exemple de pertorbacions no degenerades de segon ordre	115
3.9.3	Exemple de pertorbacions degenerades de primer ordre	117
4	Àtoms	123
4.1	Introducció	123
4.2	Commutacions de l'hamiltonià d'un àtom polieletrònic	125
4.2.1	Commutació $[\hat{\mathcal{H}}, \hat{P}_{kl}]$	125
4.2.2	Commutacions $[\hat{\mathcal{H}}, \hat{S}^2]$ i $[\hat{\mathcal{H}}, \hat{S}_z]$	129
4.2.3	Commutacions $[\hat{\mathcal{H}}, \hat{L}^2]$ i $[\hat{\mathcal{H}}, \hat{L}_z]$	136
4.3	Termes electrònics	138
4.4	Interacció espín-orbital	140

5	Molècules	147
5.1	Aproximació de Born-Oppenheimer.	147
5.2	L'hamiltonià electrònic	152
5.3	Molècules lineals.	153
5.3.1	Resolució variacional de la molècula ió H_2^+	155
5.3.2	La molècula H_2 . Correlació electrònica en molècules	159
5.4	Molècules poliatòmiques	160
5.5	Separació σ / π en molècules orgàniques. Mètode Hückel	162
5.6	El sòlid ordenat: introducció a la teoria de bandes	167
5.6.1	Difracció i llei de Bragg.	167
5.6.2	Electrons lliures a un metall.	168
5.6.3	Discussió qualitativa sobre teoria de bandes.	169
5.6.4	Formació d'una banda combinant orbitals.	172
5.6.5	Estats discrets, el continu d'energia i les bandes	175
6	Qüestions i problemes apareguts en examens	179
6.1	Algunes dades d'interés	179
6.2	Qüestions i problemes	179

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.

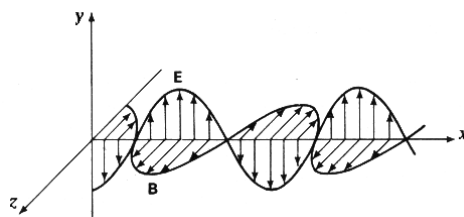


Figura 1.1: Radiació electromagnètica.

Les càmeres digitals en lloc de una pel·lícula sensible tenen un xip amb la seua superfície constituïda per una xarxa de quadrets microscòpics sensibles a la llum (píxels). Un píxel d'una càmera digital es activa per una intensitat de llum molts ordres de magnitud menor que la necessària per activar un grànul de la emulsió de plata que contenen les pel·lícules. En les figures 1.2.a - 1.2.c mostrem el revelat de tres fotos digitals. En el primer panel mostrem un petit feix de llum incidint en la càmera. En el segon i tercer panel la intensitat de la llum que aplega 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 panels segon i tercer

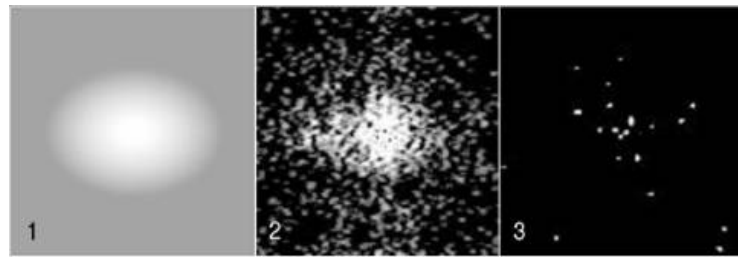


Figura 1.2: Imatges de feixos de llum d'intensitat decreixent incidint en una càmera digital.

són dràsticament diferents d'allò que hom pot esperar en base a una teoria ondulatoria de la llum. Si la llum fos una ona, els filtres simplement minvarien

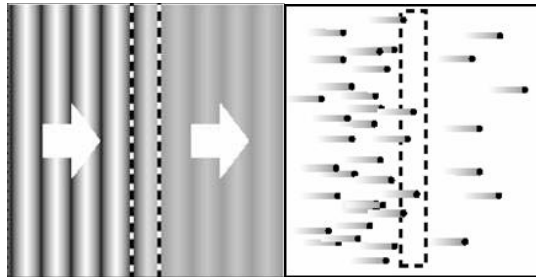


Figura 1.3: Absorció parcial d'una ona i d'un feix de partícules.

la intensitat del front de les ones (primer panel de la Figura 1.3), tots els píxels de la càmera s'enlluminarien uniformement i la menor intensitat de la llum que aplega únicament suposaria que a cada píxel li costaria més temps

d'enregistrar la senyal (són les típiques fotos borroses que de vegades fem per la nit perquè movem lleugerament la càmera en el relativament llarg temps d'exposició que es requereix) . Però les figures 1.2.b i 1.2.c mostren que alguns píxels han absorbit forts impulsos de llum mentre que altres no mostren cap absorció. Aquestes imatges suggereixen que la llum, més que una ona, és un feix de partícules (segon panel de la Figura 1.3). Els filtres capturen bona part de les partícules, però unes poques aconsegueixen penetrar-lo. Aquestes partícules són detectades per els píxels que s'activen. L'energia que conté cada partícula 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 rols de pel·lícula sensible.

Encara que Einstein va observar uns altres experiments a final de segle XX, la dualitat ona-corpúscle dels fotons és la conclusió a que 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 Fig. 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.

Sintèticament les observacions experimentals són:

- 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 utilitzat per a estudiar l'efecte fotoelèctric, Fig. 1.4) depèn exclusivament de la intensitat de la llum.

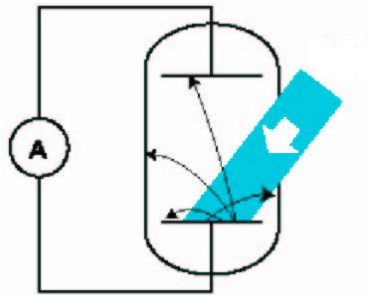


Figura 1.4: Aparell per observar l'efecte fotoelèctric.

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 aplega 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 que Einstein va ser capaç de reconciliar aquests fets (en especial el segon enfront dels primer i 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.

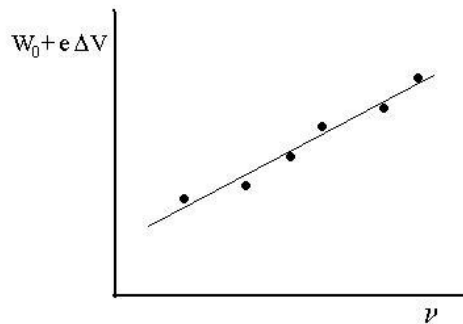


Figura 1.5: Energia d'extracció vs. freqüència

Anomenem W_0 a l'energia llindar que ha de tenir el foto per poder arrencar un electró. Aquesta energia ha de ser proporcional a la freqüència llindar ν_0 que permet arrencar 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 poder generar corrent. Aleshores fem una representació gràfica (Fig 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 $h\nu$, $\nu > \nu_0$ 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 arrencats, 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 poder observar la dualitat (àtoms, partícules subatòmiques com ara electrons, protons i neutrons, etc.) És per aquest motiu que quan Louis DeBroglie avançà aquesta hipòtesi en la seua Tesis 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 actués a manera de *referee* de l'esmentada Tesis. El suport incondicional que va rebre d'Einstein va ser clau perquè DeBroglie assolís 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 DeBroglie 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 ficar 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 fos llum que travessés una xarxa de difracció! Aquesta prova del caràcter ondulatori dels electrons succeí perquè l'explosió va fondre el níquel el qual 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 jutjaven la Tesis de DeBroglie. Hi ha moltes diferències entre fotons i electrons que no fan obvi pensar que hagin 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 el fotons no en tenen, i altres diferències que estudiarem al llarg del curs.

1.3 Hipòtesis de DeBroglie

Hem vist que l'energia dels fotons està relacionada amb la freqüència per la fórmula $E = h\nu$, fórmula 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 DeBroglie (fonamentada en un raonament basat en la teoria de la relativitat restringida) afirma que aquesta equació també és vàlida per a electrons i demés partícules materials. 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 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 forma 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 fos 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 que és la grandària atòmica.

1.3.1 Que 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. Que 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 receptors de radio 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 suposat 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 és 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 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,

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

presenta les ones planes $\psi(x, t) = e^{i(kx - \omega t)}$ com 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 DeBroglie 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 (1.2), on tenim en compte que, òbviament, els fotons viatgen a la velocitat c de la llum i tenen massa en repos nul·la $m_0 = 0$.

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial t^2} = -E^2/\hbar^2 \psi(x, t) \\ c^2 \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} = -p^2 c^2/\hbar^2 \psi(x, t) \end{array} \right\} \longrightarrow E = pc \quad (1.3)$$

Les equacions relativistes per a una partícula 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 que 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-corpuscle 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 dona compliment a l'equació de D'Alembert:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial t^2} = -E^2/\hbar^2 \psi(x, t) \\ v^2 \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} = -p^2 v^2/\hbar^2 \psi(x, t) \end{array} \right\} \longrightarrow E^2 = p^2 v^2, \quad (1.4)$$

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.

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial t^2} = -E^2 / \hbar^2 \psi(x,t) \\ \frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial x^2} = -p^2 / \hbar^2 \psi(x,t) \end{array} \right\} \longrightarrow \frac{\hbar^2}{c^2} \frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial t^2} = \left[\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} - m_0^2 c^2 \right] \psi(x,t). \quad (1.5)$$

Aquesta equació s'anomena de Klein-Gordon o equació relativista de partícules amb espín zero¹.

Si volem estudiar partícules que es mouen a velocitats moderades (els electrons es mouen en els àtoms i les molècules a velocitats molt menors 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 $\frac{1}{\sqrt{1-x^2}} = 1 + \frac{x^2}{2} + \mathcal{O}(x^4)$, $E = m_0 c^2 + \frac{p^2}{2m_0} + \dots$. Tot seguit es rebutgen els termes que en la fórmula anterior representem per punts i, com és habitual, es corregeix el zero d'energia, de manera que una partícula en un medi homogeni presenta la coneguda fórmula per l'energia $E = \frac{p^2}{2m_0}$, fórmula que reescrivim com $E = \frac{p^2}{2m}$ sobreententent 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:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \psi(x,t)}{\partial t} = -iE/\hbar \psi(x,t) \\ \frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial x^2} = -p^2/\hbar^2 \psi(x,t) \end{array} \right\} \longrightarrow i\hbar \frac{\partial \psi(x,t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial x^2}. \quad (1.6)$$

La presència d'inhomogeneïtat fa que l'ona associada a la partícula no siga ja una ona plana, sinó un altra qualsevol que podem escriure però com superposició d'ones planes

$$\psi(x,t) = \int c(p) e^{i(px-Et)/\hbar} dp. \quad (1.7)$$

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:

¹Fixem-nos en primer lloc que la particularització de l'eq. (1.5) 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 cadascuna de les components del camp elèctric, o dit d'una altra manera, el camp que hi ha en (1.2) és vectorial per al cas de la llum. El caràcter vectorial permet definir una altra propietat de la radiació, la seua polarització, que no és altra cosa que l'angle que forma el camp elèctric amb un eix predeterminat. Més endavant veurem que la polarització està íntimament relacionada amb l'espín del fotó. La polarització s'escapa però de l'equació (1.5) de K-G.

$$\left. \begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \psi(x,t)}{\partial t} &= \int E c(p) e^{i(px-Et)/\hbar} dp \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial x^2} &= \int \frac{p^2}{2m} c(p) e^{i(px-Et)/\hbar} dp \\ V(x) \psi(x,t) &= \int V(x) c(p) e^{i(px-Et)/\hbar} dp \end{aligned} \right\} \longrightarrow \quad (1.8)$$

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial \psi(x,t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x) \psi(x,t) \equiv \hat{\mathcal{H}} \psi(x,t),} \quad (1.9)$$

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, Eq. (1.9), ni l'equació de K-G, Eq. (1.5), 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 (veure e.g. Davydov[4], p. 230), però les diferències són molt petites. Així 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 conegut l'operador Hamiltonià $\hat{\mathcal{H}}$ del sistema i la funció en un instant t_0 , $\psi(x, t_0)$ puc determinar univocament $\psi(x, t)$ 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 (1.5) de K-G: $E = \sqrt{p^2 c^2 + m_0^2 c^4}$. Però hi ha una 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,

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = \hat{\mathcal{H}}_D \psi(x, t), \quad (1.10)$$

la qual permetrà construir una mecànica amb un principi de causalitat: conegut l'operador hamiltonià $\hat{\mathcal{H}}_D$ del sistema i la funció en un instant t_0 , és podrà determinar univocament aquesta funció en qualsevol temps t posterior. És clar que per 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 que l'espín queda incorporat de manera natural.

1.5 Operadors

Si reflexionem sobre el procediment seguit per obtenir les equacions de les ones de matèria, en particular l'equació de Schrödinger, Eq. (1.9), ens adonem que hem construït uns operadors matemàtics que en aplicar-los de manera convenient sobre la funció d'ona dona zero,

$$\begin{aligned} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right) \int c(p) e^{i(px-Et)/\hbar} dp = \\ \int \left(\frac{p^2}{2m} + V - E \right) c(p) e^{i(px-Et)/\hbar} dp = 0. \end{aligned} \quad (1.11)$$

La comparació de les parts esquerra i dreta de l'equació anterior suggereix una regla d'obtenció de l'equació (1.9) 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:

$$p \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} ; \quad x \rightarrow x \quad ; \quad E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \quad (1.12)$$

obtenim l'equació d'Schrödinger (1.9).

Aquests operadors quan actuen sobre ones planes $\psi(x, t) = e^{i(px - Et)/\hbar}$ donen lloc a equacions d'autovalors², essent el moment lineal i l'energia cinètica els corresponents valors propis:

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \psi = p \psi \quad (1.13)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi = T \psi \quad (1.14)$$

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 una equació de valors propis si actua sobre ones estacionàries.

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 Fig. 1.6a i 1.6b). Tot seguit 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 reproduïen a intervals constants de temps.

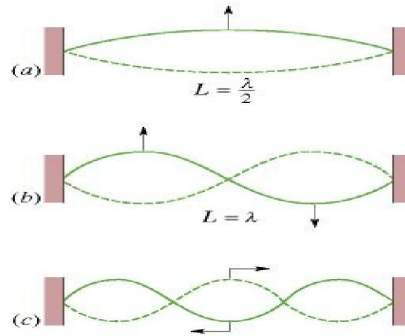


Figura 1.6: Ones estacionàries. Primer, segon i tercer harmònics.

L'ona estacionària pot ser vista com suma de dues ones viatgeres en direccions oposades (vegeu Fig. 1.6c). 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.

²Una 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.

La forma més general de moviment ondulatori estacionari és aquell en el 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 es pugui factoritzar com producte d'una funció espacial per una funció temporal periòdica. L'equació més general que podem proposar és:

$$\psi(x, t) = \varphi(x)g(t) \quad (1.15)$$

Si substituïm aquesta funció en (1.9), obtenim:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\varphi(x)} \frac{\partial^2 \varphi(x)}{\partial x^2} + V(x) = i\hbar \frac{1}{g(t)} \frac{\partial g(t)}{\partial t} = \lambda \quad (1.16)$$

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 de les dues 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:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \varphi(x)}{\partial x^2} + V(x) \varphi(x) = \lambda \varphi(x) \quad (1.17)$$

$$i\hbar \frac{\partial g(t)}{\partial t} = \lambda g(t) \quad (1.18)$$

L'equació (1.18) té una solució immediata: $g(t) = e^{-i\lambda t/\hbar}$. Que representa λ ? D'acord amb l'equació (1.11) podem escriure que:

$$\underbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)\right)}_{\hat{\mathcal{H}}} \psi(x, t) = \int \underbrace{\left(\frac{p^2}{2m} + V\right)}_E c(p) e^{i(p x - E t)/\hbar} dp \quad (1.19)$$

on havíem anomenem 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:

$$\hat{\mathcal{H}}\psi(x, t) = E\psi(x, t) \quad (1.20)$$

és a dir,

$$\hat{\mathcal{H}}\varphi(x)g(t) = E\varphi(x)g(t). \quad (1.21)$$

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

$$\hat{\mathcal{H}}\varphi(x)g(t) = g(t)\hat{\mathcal{H}}\varphi(x). \quad (1.22)$$

A partir de les equacions (1.21) i (1.22) resulta:

$$\hat{\mathcal{H}}\varphi(x) = E\varphi(x). \quad (1.23)$$

Tornem ara sobre l'equació (1.17). Aquesta equació pot ser reescrita de la forma:

$$\hat{\mathcal{H}}\varphi(x) = \lambda\varphi(x), \quad (1.24)$$

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

Observem que l'equació (1.17) o, el que és el mateix, l'equació (1.24), 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 (1.12), 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 $\psi(x, t) = \varphi(x)e^{-iEt/\hbar}$.

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

$$f(x) = \sum_j c_j \varphi_j(x) \quad (1.25)$$

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

$$\psi(x, t) = \sum_j c_j \varphi_j(x) e^{-iE_j t/\hbar}. \quad (1.26)$$

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

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{\mathcal{H}} \sum_j c_j \varphi_j(x) e^{-iE_j t/\hbar} = \sum_j c_j E_j \varphi_j(x) e^{-iE_j t/\hbar} \\ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_j c_j \varphi_j(x) e^{-iE_j t/\hbar} = \sum_j c_j E_j \varphi_j(x) e^{-iE_j t/\hbar}. \end{array} \right. \quad (1.27)$$

Els estats no propis es corresponen amb funcions no estacionàries que no se poden factoritzar com 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, eq. (1.25). 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 és possible expandir una funció $f(x)$ com combinació lineal de les funcions pròpies. No s'ha trobat cap exemple que contradigui aquest postulat.

1.8 Normalització de la funció d'ona

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 be, si disminuïm la intensitat fins a l'extrem que en un volum finit de l'espai es puga trobar un nombre reduït de fotons ocupant unes posicions concretes, apleguem a una certa paradoxa: la funció s'estén a tot l'espai mentre que els fotons ocupen unes poques posicions concretes (Fig. 1.3). Aquesta paradoxa es pot salvar si tenim en compte que en grans col·lectivitats percentatge i probabilitat venen determinats pel mateix valor numèric.³ Aleshores reinterpretem el quadrat de la funció en un sentit probabilístic de trobar partícules. En el cas de l'equació de Schrödinger, com les funcions són complexes calcularem el quadrat del seu

³Si 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'obtingran allí serà també el 50 % del total.

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:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x, t)|^2 dx = 1. \quad (1.28)$$

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:

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x, t)^* x \psi(x, t) dx \quad (1.29)$$

si la funció està normalitzada o de

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \psi(x, t)^* x \psi(x, t) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \psi(x, t)^* \psi(x, t) dx} \quad (1.30)$$

si no o està.

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, eq. (1.25). A tal efecte imaginem que fem passar un feix de llum monocromàtica 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 un tercer filtre, 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 les seves 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 intercal·lat un polaritzador inclinat 45° , proporcionem un mecanisme per al pas de la llum. En efecte, imaginem que partim d'un vector camp elèctric polaritzat $\vec{E}_\theta$. 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:

$$E_\theta = E_0 \vec{i} + E_{90} \vec{j} \quad (1.31)$$

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 relacionades entre si:

$$|E_0|^2 = \cos^2 \theta |E_\theta|^2 \quad ; \quad |E_{90}|^2 = \sin^2 \theta |E_\theta|^2 \quad (1.32)$$

$$|E_0|^2 + |E_{90}|^2 = |E_\theta|^2 (\cos^2 \theta + \sin^2 \theta) = |E_\theta|^2 \quad (1.33)$$

De les equacions (1.32),(1.33) 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 (1.32),(1.33) 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. Que 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 (1.31), (1.32),(1.33)? 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 d'elles quedi absorbida i l'altra passe.

Però, passa o no passa? Allò que podem dir és que tal vegada passe o tal vegada no passe. Però podem avançar un poc més si reinterpretem el principi

de superposició per al cas que hi ha un fotó. Assumim l'amplitud d'un fotó com unitat d'amplitud i anomenem $\vec{E}_\theta$, $\vec{E}_0$, $\vec{E}_{90}$ a les amplituds d'un fotó polaritzat θ° , 0° i 90° , respectivament. Tenim que:

- El quadrat dels coeficients de l'expansió de l'amplitud $\vec{E}_\theta$ 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 el seu 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 es mesura la seva polarització). L'esmentat límit 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 remarcuem 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). A aquests valors (els únics que podem llegir a l'*aparell de mesura*) els anomenem *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 A_0 i A_{90} formen un *conjunt complet*). Entenent 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 que 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 dona compliment a:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f_i(x)^* \hat{A} f_j(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} [\hat{A}^+ f_i(x)]^* f_j(x) dx. \quad (1.34)$$

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:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f_i(x)^* x f_j(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} [x f_i(x)]^* f_j(x) dx. \quad (1.35)$$

2. Utilitzeu un conjunt de funcions 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 $\hat{A}$, $\hat{B}$ definits 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 $\hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dx}$ definits 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 coorde-

nades i moments, concloem que associat a qualsevol magnitud física sempre podrem construir un operador hermític.⁴

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

$$\int \psi_i^* \hat{Q} \psi_j dx = \int (\hat{Q} \psi_i)^* \psi_j dx \quad (1.36)$$

açò mateix en notació de Dirac s'expressa com:

$$\langle \psi_i | \hat{Q} | \psi_j \rangle = \langle \psi_j | \hat{Q} | \psi_i \rangle^* \quad (1.37)$$

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 seves funcions pròpies, considerarem l'equació (1.37) en el cas particular $i = j$, i anomenarem λ_i a l'autovalor associat a ψ_i . Tenim que:

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

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

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 número real (o el que en aquest cas és el mateix, la integral del quadrat del mòdul d'un número complex és real).

La igualtat dels termes de l'esquerra, derivada de l'equació (1.37), 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 seva definició, eq. (1.37). Considerem

⁴Si una magnitud C s'expressa clàssicament com producte d'altres dos 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 un ambigüitat en l'ordre en que 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 ambigüitat en la construcció de l'operador associat que, a més, resulta ser hermític per ser-ho $\hat{A}$ 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 depenent 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 $\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{d}{dx} \frac{1}{m(x)} \frac{d}{dx}$.

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 l'igualtat dels membres esquerres derivada de l'equació (1.37), concloem que ha de succeir $\lambda_i = \lambda_j$, en contra del que hem suposat o, alternativament, $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = 0$, és a dir que les funcions són ortogonals, que és el 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 propi⁵. 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:

$$\phi = \sum_i c_i \Phi_i \quad (1.38)$$

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

$$\hat{Q} \phi = \sum_i c_i \hat{Q} \Phi_i = \sum_i c_i q_i \Phi_i. \quad (1.39)$$

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

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \phi^* \hat{Q} \phi dx = \sum_{ij} c_j^* c_i q_i \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi_j^* \Phi_i dx = \sum_i |c_i|^2 q_i = \langle \hat{Q} \rangle \quad (1.40)$$

⁵La demostració és trivial: si resulta que $\hat{Q}\psi_i = \lambda\psi_i$ i $\hat{Q}\psi_j = \lambda\psi_j$, tenim que $\hat{Q}(a\psi_i + b\psi_j) = (a\lambda\psi_i + b\lambda\psi_j) = \lambda(a\psi_i + b\psi_j)$.

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:

$$\langle \hat{Q} \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi^* \hat{Q} \phi dx. \quad (1.41)$$

Aquest resultat, particularitzat al cas en que $\hat{Q}$ represente el moment lineal, el podem deduir directament a partir del valor expectació de la coordenada, eq. (1.29), l'equació de Schrödinger (1.9) i la condició $\psi(\pm\infty, t) = 0$, que vol dir que el sistema no pot desaparèixer allunyant-se indefinidament fins una distància infinita. En la deducció següent considerarem funcions normalitzades, de manera que:

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \psi(x, t)^* x \psi(x, t). \quad (1.42)$$

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 $\langle p(t) \rangle = m \langle v(t) \rangle$.

$$\langle p(t) \rangle = m \frac{d}{dt} \int dx \psi(x, t)^* x \psi(x, t) = \int dx x m \frac{d}{dt} [\psi(x, t)^* \psi(x, t)]. \quad (1.43)$$

Tenim en compte ara l'equació de Schrödinger, eq. (1.9), que reescrivim en la forma:

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \frac{i}{\hbar} V(x) \psi \quad (1.44)$$

o, alternativament,

$$\frac{\partial \psi^*}{\partial t} = -\frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2} + \frac{i}{\hbar} V(x) \psi^*. \quad (1.45)$$

Des de les eqs. (1.44) i (1.45), previ multiplicar-les per ψ^* i ψ , respectivament, tenim que:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\psi^* \psi) \equiv (\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t}) = \frac{i\hbar}{2m} (\psi^* \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \psi \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2}). \quad (1.46)$$

Portant aquest resultat a l'eq. (1.43) ens condueix a que:

$$\langle p(t) \rangle = \int dx x \left(\frac{i\hbar}{2} \right) (\psi^* \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \psi \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2}). \quad (1.47)$$

Escrivint en l'eq. (1.47) $dx \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = d(\frac{\partial f}{\partial x}) = df'$ i procedint a integrar per parts, amb la condició que $\psi(\pm\infty) = \psi(\pm\infty)^* = 0$, obtenim,

$$\langle p(t) \rangle = \frac{i\hbar}{2} \int [x \psi^* d(\psi') - x \psi d(\psi'^*)] \quad (1.48)$$

$$= -\frac{i\hbar}{2} \int [\psi' d(x\psi^*) - \psi'^* d(x\psi)] \quad (1.49)$$

$$= -\frac{i\hbar}{2} \int dx \left[\frac{\partial \psi}{\partial x} \psi^* - \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \psi \right]. \quad (1.50)$$

Fem notar que hem fet servir la igualtat (òbvia) $\psi' x \psi'^* - \psi'^* x \psi' = 0$ 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:

$$\langle p(t) \rangle = -\frac{i\hbar}{2} \int dx \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} = \int dx \psi^* (-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}) \psi, \quad (1.51)$$

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 magnitud 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 $\hat{\mathcal{P}}$ i $\hat{\mathcal{Q}}$ que commuten. És a dir, que per a qualsevol funció Φ , $\hat{\mathcal{P}}\hat{\mathcal{Q}}\Phi = \hat{\mathcal{Q}}\hat{\mathcal{P}}\Phi$. Triem, en particular, la enèsima funció pròpia de $\hat{\mathcal{Q}}$: $\hat{\mathcal{Q}}\Phi_n = q_n\Phi_n$. Tenim que:

$$\hat{\mathcal{Q}}(\hat{\mathcal{P}}\Phi_n) \equiv \hat{\mathcal{Q}}\hat{\mathcal{P}}\Phi_n = \hat{\mathcal{P}}\hat{\mathcal{Q}}\Phi_n = q_n(\hat{\mathcal{P}}\Phi_n) \quad (1.52)$$

des de (1.52) inferim que $(\hat{\mathcal{P}}\Phi_n)$ és funció pròpia de $\hat{\mathcal{Q}}$ amb autovalor q_n . Si Φ_n és no degenerada, aleshores $(\hat{\mathcal{P}}\Phi_n)$ ha d'ésser idèntic a Φ_n excepte, tal vegada, un factor multiplicatiu constant. És a dir, $\hat{\mathcal{P}}\Phi_n = p_n\Phi_n$, on p_n és l'esmentat factor multiplicatiu. Així, doncs, queda demostrada la proposició. Si el nivell n és degenerat, el resultat a què s'arriba és el mateix, si bé la demostració és un poc més llarga⁶.

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 l'esmentat cas particular (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 de l'energia i el moment lineal **no és**, en aquest cas, compatible.

⁶Suposem que $\hat{\mathcal{Q}}\Phi_n = q\Phi_n$ i també que $\hat{\mathcal{Q}}\Phi_m = q\Phi_m$. Si $\hat{\mathcal{P}}$ i $\hat{\mathcal{Q}}$ commuten, $\hat{\mathcal{Q}}(\hat{\mathcal{P}}\Phi_n) = \hat{\mathcal{P}}(\hat{\mathcal{Q}}\Phi_n) = q(\hat{\mathcal{P}}\Phi_n)$. Aleshores necessàriament $\hat{\mathcal{P}}\Phi_n = c_n\Phi_n + c_m\Phi_m$ i, anàlogament, $\hat{\mathcal{P}}\Phi_m = d_n\Phi_n + d_m\Phi_m$. En conseqüència sempre puc 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 $\hat{\mathcal{P}}\Psi_i = p\Psi_i$, $i = 1, 2$. En efecte, si escrivim $\hat{\mathcal{P}}(\Phi_n + \lambda\Phi_m) = p(\Phi_n + \lambda\Phi_m)$ i substituïm el resultat d'aplicar $\hat{\mathcal{P}}$ 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 .

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.⁷

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 operadors 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 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 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 be, totes aquestes primeres formulacions de la mecànica quàntica poden ser reformulades a partir d'un únic postulat:

⁷Veurem més en davant 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 be, 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 l'orbital p_y que 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.

la quantificació de l'acció. Presentem aquest principi a la manera que ho fa Sommerfeld⁸ 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 cos negre: L'energia d'un oscil·lador harmònic simple monodimensional s'escriu:

$$E = \frac{p^2}{2m} + 2\pi^2 m \nu^2 q^2 \quad (1.53)$$

A l'espai de fases (p,q), l'equació (1.53) representa una el·lipse d'àrea E/ν ⁹. 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 ¹⁰. Però l'àrea d'una el·lipse podem calcular-la per integració a l'espai de fases, $\oint p \, dq$. Aleshores, tenim que:

$$\left(\oint p \, dq \right)_n - \left(\oint p \, dq \right)_{n-1} = h \quad (1.54)$$

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

$$\oint p \, dq = nh \quad (1.55)$$

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

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

$$L = n\hbar \quad (1.56)$$

on (1.56) és l'anomenat 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.

⁸Sommerfeld A., *Ann. dePhys.*, 51:1, 1916; Yourgran, W. and Mandelstam S. *Variational Principles in Dynamics and Quantum Theory*, Dover, New York, 1968.

⁹Recordem 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 $A = \pi r_1 r_2 = \pi \frac{r^2}{a}$.

¹⁰Per aquest motiu, en mecànica estadística s'assigna una àrea h a la regió de l'espai de fases on l'energia és constant.

Exercicis

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

Solució:

$$\begin{aligned}
[\hat{p}, \hat{x}]\phi &= -i\hbar \frac{d}{dx}(x\phi) + i\hbar x \frac{d\phi}{dx} \\
&= -i\hbar\phi - i\hbar x \frac{d\phi}{dx} + i\hbar x \frac{d\phi}{dx} \\
&= -i\hbar\phi
\end{aligned} \tag{1.57}$$

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

Solució:

$$\begin{aligned}
[\widehat{\Delta p}, \widehat{\Delta x}] &= [\hat{p} - \langle p \rangle, \hat{x} - \langle x \rangle] \\
&= [\hat{p}, \hat{x}] - [\langle p \rangle, \hat{x}] - [\hat{p}, \langle x \rangle] + [\langle p \rangle, \langle x \rangle] \\
&= -i\hbar - 0 - 0 + 0 \\
&= -i\hbar
\end{aligned} \tag{1.58}$$

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:

$$\begin{aligned}
F &= (\alpha \widehat{\Delta p} + i \widehat{\Delta x})(\alpha \widehat{\Delta p} - i \widehat{\Delta x}) \\
&= \alpha^2 \widehat{\Delta p}^2 + \widehat{\Delta x}^2 - i\alpha(\widehat{\Delta p} \widehat{\Delta x} - \widehat{\Delta x} \widehat{\Delta p}) \\
&= \alpha^2 \Delta p^2 + \Delta x^2 - \alpha \hbar
\end{aligned} \tag{1.59}$$

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

$$\begin{aligned}
\langle F \rangle &= \alpha^2 \Delta p^2 + \Delta x^2 - \alpha \hbar \geq 0 \\
d\langle F \rangle/d\alpha = 0 &= 2\alpha \Delta p^2 - \hbar \\
d^2\langle F \rangle/d\alpha^2 &= 2\Delta p^2 \geq 0 \\
\rightarrow \alpha_{min} &= \frac{\hbar}{2} \Delta p^{-2}
\end{aligned} \tag{1.60}$$

aleshores, el menor valor possible¹¹ 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 que:

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

d'on deriva directament el principi de Heisenberg¹²:

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$

¹¹Aquest valor ha d'ésser necessàriament positiu per ser el valor mitjà del quadrat d'un mòdul.

¹²Cal adonar-se que de la demostració se deriva que:

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

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

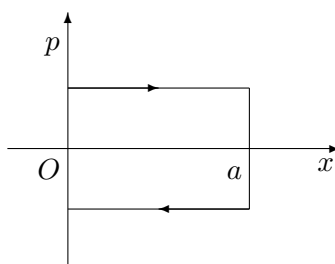


Figura 1.7: Representació en l'espai de fases (p, x) del moviment lliure d'una partícula confinada en una caixa de longitud a .

6. Apliqueu les regles de quantificació de Sommerfeld-Wilson a un rotor rígid de moment d'inèrcia I . Deduiu l'equació per a les energies permeses d'aquest rotor.
7. Apliqueu les regles de quantificació de Sommerfeld-Wilson a l'oscil·lador harmònic simple (una partícula de massa m sotmesa a una força $F = -kx$). Deduiu 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 *única* 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 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 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, $A = A(p, x)$. Imposeu $[\hat{A}, \hat{p}] = 0$ i demostreu que, en conseqüència, $A = A(p)$. És a dir, A ve determinat per p : 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 $\hat{\mathcal{H}}$:

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

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 resulta ser:

$$\Psi(x, 0) = \sqrt{\frac{1}{5}} u_1(x) + \sqrt{\frac{1}{2}} u_2(x) + c_3 u_3(x).$$

- (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 $\hat{\mathcal{H}}\phi = E\phi$. Que podem dir de les autofuncions i 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).

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 lògico-deductiva d'un grup a un altre. La selecció de postulats que enunciem ha estat presentada per McWeene[7]. El cinquè dels postulats que presentarem fa referència a l'*espín*. L'*espín* és una variable de moment angular que no té límit clàssic. Per motius de completitud incloem ara el postulat tot i que presentarem aquest concepte en capítols posteriors.

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:

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (1.61)$$

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 (1.61), el mateix succeeix amb la funció $(c\Psi)$, on c representa qualsevol constant complexa.

corolari 2. Quan $\hat{\mathcal{H}}$ no depen del temps, l'equació (1.61) té solucions especials que representen *estats estacionaris*,

$$\Psi = \Phi e^{-iEt/\hbar} \quad (1.62)$$

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,

$$\hat{\mathcal{H}}\Phi = E\Phi. \quad (1.63)$$

Postulat 2. Per a cada observable físic A pot associar-se un operador hermitic $\hat{\mathcal{A}}$ tal que,

$$\langle A \rangle = \langle \Phi | \hat{\mathcal{A}} | \Phi \rangle. \quad (1.64)$$

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 (1.62) i (1.63) 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:

$$|\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N; t)|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N = \mathcal{P}(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \quad (1.65)$$

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,

$$\hat{A}\Psi = A\Psi. \quad (1.66)$$

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:

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2} \langle \Psi | \hat{C} | \Psi \rangle \quad (1.67)$$

on,

$$i\hat{C} = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = [\hat{A}, \hat{B}] \quad (1.68)$$

és el commutador dels operadors associats amb A i B .

corolari 7. La velocitat de canvi respecte del temps de qualsevol valor expectació ve regida per:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle A \rangle = \langle \Psi | (\hat{A}\hat{\mathcal{H}} - \hat{\mathcal{H}}\hat{A}) | \Psi \rangle + \langle \Psi | \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} | \Psi \rangle \quad (1.69)$$

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

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

$$\Delta E \Delta t \geq 1/2 \hbar \quad (1.70)$$

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 seva incertesa ΔA . Aquest temps ve donat per la fórmula:

$$\Delta t = \frac{\Delta A}{d\langle A \rangle / dt} \quad (1.71)$$

La deducció podem fer-la des de les eqs. (1.67) i (1.69) 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'eq. (1.71) en l'eq. (1.69) obtenim (identificant $\Delta E = \Delta H$),

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

de 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'hamiltonia del qual és $\hat{\mathcal{H}}$, contitueix un conjunt complet, tancat sota tots els operadors de l'esmentat sistema.

corol·lari 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 tals que $\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \delta_{ij}$.

corol·lari 10. Dos operadors $\hat{\mathcal{A}}$ i $\hat{\mathcal{B}}$ posseeixen 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.

corol·lari 11. Si el vector d'estat Ψ d'un sistema és expressat en termes d'autovectors Ψ_k ,

$$\Psi = \sum_k c_k \Psi_k, \quad (1.72)$$

la probabilitat que el sistema arribi a assolir l'estat Ψ_k com a resultat d'un experiment dissenyat per a assolir-lo ve donat per:

$$w_k = |c_k|^2 = |\langle \Psi_k | \Psi \rangle|^2. \quad (1.73)$$

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

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

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = [\hat{y}, \hat{p}_y] = [\hat{z}, \hat{p}_z] = i\hbar \quad (1.74)$$

mentre que els de dues partícules distintes sempre commuten.

corol·lari 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 ve relacionat amb ell per 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.

corol·lari 13. Els operadors d'spin per a un electró tenen les següents relacions de commutació:

$$\begin{aligned} [\hat{\mathcal{S}}_x, \hat{\mathcal{S}}_y] &= i\hbar\hat{\mathcal{S}}_z \\ [\hat{\mathcal{S}}_y, \hat{\mathcal{S}}_z] &= i\hbar\hat{\mathcal{S}}_x \\ [\hat{\mathcal{S}}_z, \hat{\mathcal{S}}_x] &= i\hbar\hat{\mathcal{S}}_y \end{aligned} \quad (1.75)$$

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

Bibliografia

- [1] Alonso M. and Finn E.J., *Física*, Vol.2, *Campos y Ondas*, Addison-Wesley iberoamericana, Wilmington, Delaware, E.U.A., 1987.
- [2] Atkins P.W., *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press, Oxford, 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*, Pergamon Press, Oxford, 1973.
- [5] Dirac P.A.M., *Principios de Mecánica Cuántica*, Ariel, Barcelona, 1967.
- [6] Heisenberg W., *Physics and Philosophy: The revolution in Modern Science*, Haper and Row, New York, 1962.
- [7] McWeene R., *Quantum Mechanics: Principles and Formalism*, Permagom Press, Oxford, 1972.
- [8] Messiah A., *Mecánica Cuántica*, Tecnos, Madrid, 1973.
- [9] Planelles J. *Química Quàntica*, Col·lecció Material Docent, Publicacions de la Universitat Jaume I, Castelló, 1996.
- [10] Planelles J. *Teoria de Grups de Simetria*, Col·lecció Material Docent, Publicacions de la Universitat Jaume I, Castelló, 1996.
- [11] Wichmann E.H., *Física Cuántica. Berkeley physics course - 4*, Reverté, Barcelona, 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 pràctica¹:

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

¹Hi ha una extensa col·lecció de problemes que admeten solució exacta resolts al llibre de Johnson i Pedersen[12]. 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 Partícula en una caixa tridimensional

Considerem el problema de la partícula en una caixa tridimensional. Es tracta d'una partícula simple de massa m confinada a l'interior d'una caixa per mitjà d'un potencial infinit. La forma més simple de caixa és un paralel·lepede rectangular de dimensions a, b, c . L'energia potencial és constant per a punts (x, y, z) amb $0 \leq x \leq a$; $0 \leq y \leq b$; $0 \leq z \leq c$ i infinita en qualsevol altre lloc. Una translació de l'origen d'energies ens permet assumir, sense perdre generalitat, que el potencial és zero dins la caixa.

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

$$H = \frac{p^2}{2m} = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m} \quad (2.1)$$

L'operador hamiltonià, l'obtenim mitjançant les substitucions:

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad ; \quad \hat{p}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \quad ; \quad \hat{p}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \quad (2.2)$$

les quals ens porten a la següent expressió:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \quad (2.3)$$

Així doncs, l'equació estacionària de Schrödinger per a la partícula confinada en una caixa tridimensional queda:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) = E \Psi. \quad (2.4)$$

Ens preguntem si l'eq. (2.4) admet solucions particulars del tipus $X(x) \cdot Y(y) \cdot Z(z)$. Aquest **no** és el cas en la majoria d'equacions diferencials amb derivades parcials. Demostrarem, però, que si aconseguim trobar solucions particulars per a (2.4) de la forma $X(x) \cdot Y(y) \cdot Z(z)$, totes les solucions acceptables hauran de ser d'aquest tipus.²

²En cas de degeneració, tot i no ser obligat, també poden triar-se solucions de variables separades.

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

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(YZ \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + XZ \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} + XY \frac{\partial^2 Z}{\partial z^2} \right) = E XYZ \quad (2.5)$$

dividim (2.5) per XYZ i obtenim:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{X} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + \frac{1}{Y} \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} + \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial z^2} \right) = E \quad (2.6)$$

que podem reescriure com:

$$\frac{1}{X} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2} - \frac{1}{Y} \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} - \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial z^2} \quad (2.7)$$

Observem que l'equació (2.7) presenta separació de variables. La part esquerra és únicament funció de x , mentre que el membre dret ho és exclusivament de y, z . Hi ha, doncs, una paradoxa en aquesta equació: una funció de la x és igualada a una funció de (y, z) , alhora que el conjunt de variables (x, y, z) són independents. Independència que significa que el comportament de x no està determinat per (y, z) . La paradoxa es resol igualant l'equació (2.7) a una constant, la *constant de separació*. Diem³:

$$\frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} = -\frac{2mE_x}{\hbar^2} \quad (2.8)$$

$$-\frac{2mE}{\hbar^2} - \frac{1}{Y} \frac{d^2 Y}{dy^2} - \frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{dz^2} = -\frac{2mE_x}{\hbar^2} \quad (2.9)$$

podem ara separar la Y a partir de (2.9):

$$\frac{1}{Y} \frac{d^2 Y}{dy^2} = -\frac{2m(E - E_x)}{\hbar^2} - \frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{dz^2} = -\frac{2mE_y}{\hbar^2} \quad (2.10)$$

podem ara separar la Z :

$$\frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{dz^2} = -\frac{2m(E - E_x - E_y)}{\hbar^2} = -\frac{2mE_z}{\hbar^2} \quad (2.11)$$

Tenim un conjunt d'equacions diferencials ordinàries (2.8), (2.10) i (2.11) que equivalen, conjuntament, a l'equació original en derivades parcials (2.5).

³Cal 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.

Hem confirmat, doncs, que existeixen solucions particulars de variables separades per a l'equació (2.4). En el procés de separació hem introduït tres paràmetres indeterminats (constants de separació) que presenten una única lligadura expressada mitjançant l'equació (2.11): $E = E_x + E_y + E_z$. Les nostres solucions particulars les podrem etiquetar d'acord amb l'elecció de les constants de separació:

$$\Psi_{xyz}(x, y, z) = X_x(x) \cdot Y_y(y) \cdot Z_z(z) \quad (2.12)$$

La solució general de l'equació (2.4), la qual no presenta separació de variables, és una combinació lineal d'aquestes solucions particulars.

$$\Psi = \sum_{x,y,z} a_{xyz} \Psi_{xyz}. \quad (2.13)$$

on els coeficients a_{xyz} cal que siguin triats de manera que assegurin el compliment de les condicions de contorn. És a partir de les condicions de contorn d'on podrem determinar els valors de les constants de separació.

Comprovem que (2.13) és solució de l'equació (2.4). Amb aquesta finalitat reescrivim prèviament (2.4) de la forma:

$$\left[\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + \frac{2mE}{\hbar^2} \right] \Psi \equiv \hat{O}\Psi = 0 \quad (2.14)$$

i substituïm Ψ , eq. (2.13), en (2.14):

$$\hat{O}\Psi = \sum_{x,y,z} a_{xyz} \hat{O}\Psi_{xyz} = \sum_{x,y,z} a_{xyz} 0 = 0. \quad (2.15)$$

Imposició de les condicions de contorn

La condició de continuïtat obliga a la funció d'ona a ser zero als extrems de la caixa, és a dir:

$$\begin{aligned} \Psi(0, y, z) &= \Psi(x, 0, z) = \Psi(x, y, 0) = 0 \\ \Psi(a, y, z) &= \Psi(x, b, z) = \Psi(x, y, c) = 0 \end{aligned} \quad (2.16)$$

La primera de les condicions, $\Psi(0, y, z) = 0$, portada a (2.13) implica que:

$$\sum_{x,y,z} a_{xyz} X_x(0) \cdot Y_y(y) \cdot Z_z(z) = \sum_x X_x(0) \cdot a_{xyz} \cdot \sum_{y,z} Y_y(y) \cdot Z_z(z) = 0 \quad (2.17)$$

Com els coeficients que multipliquen $X_x(0)$ poden assumir valors distints per a cada parell possible de valors (x, y) , l'única solució compatible amb (2.17) és aquella per a la qual cada terme $X_x(0)$ siga zero. A més a més, com $X_x(0)$ compleix (2.8), la seua forma és de tipus circular ($\sin x, \cos x, \exp ix$). De totes les funcions circulars únicament $\sin x$ compleix la condició de contorn $X_x(0) = 0$. Tenim, doncs, que $X_x(x) = \sin k_x x$.

De la mateixa manera, la condició $\Psi(a, y, z) = 0$ portada una altra vegada a (2.13) obliga que $k_x = p\pi/a, p = 1, 2, 3, \dots$ ⁴ Així doncs, excepte la possible constant de normalització, tenim que:

$$k_x = k_p = \frac{p\pi}{a} ; X_p(x) = \sin \frac{p\pi}{a} x ; E_p = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{p}{a}\right)^2, \quad p = 1, 2, 3, \dots \quad (2.18)$$

Anàlogament, les altres condicions de contorn donen lloc a:

$$k_y = k_q = \frac{q\pi}{b} ; Y_q(y) = \sin \frac{q\pi}{b} y ; E_q = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{q}{b}\right)^2, \quad q = 1, 2, 3, \dots \quad (2.19)$$

$$k_z = k_s = \frac{s\pi}{c} ; Z_s(z) = \sin \frac{s\pi}{c} z ; E_s = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{s}{c}\right)^2, \quad s = 1, 2, 3, \dots \quad (2.20)$$

La consideració de la lligadura entre les constants de separació, $E = E_x + E_y + E_z$, juntament amb les condicions de contorns traduïdes a les equacions (2.18), (2.19) i (2.20), fa que únicament siguin acceptables els següents valors d'energia E (en altres paraules, únicament els següents valors d'energia condueixen a solucions que compleixen les condicions de contorn):

$$E_{pqs} = E_p + E_q + E_s = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left[\left(\frac{p}{a}\right)^2 + \left(\frac{q}{b}\right)^2 + \left(\frac{s}{c}\right)^2 \right] \quad (2.21)$$

Tornem ara sobre les funcions. Triem un valor $E = E_{pqs}$ que harmonitze amb les condicions frontera i cerquem quines funcions són compatibles amb ell. És a dir, quines funcions compleixen l'equació (2.4) quan en l'esmentada equació s'explicita el valor $E = E_{pqs}$. Particularitzem aquesta constant en l'equació (2.14):

$$\hat{O}_{pqs} \Psi = \left[\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{2mE_{pqs}}{\hbar^2} \right] \Psi = 0 \quad (2.22)$$

⁴La solució $p = 0$ no és acceptable perquè dona lloc a una funció constant i igual a zero en tots els punts de l'espai. Aquesta funció condueix a una probabilitat total de trobar el sistema en algun punt de l'espai igual a zero (el sistema no existeix). Aleshores és inacceptable.

substituïm (2.13) en l'equació anterior:

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{O}}_{pqs}\Psi &= \\ &= \sum_{x,y,z} a_{xyz} \left[\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{2mE_{pqs}}{\hbar^2} \right] \Psi_{xyz} \\ &= \sum_{x,y,z} a_{xyz} \frac{2m}{\hbar^2} (E_{xyz} - E_{pqs}) \Psi_{xyz} = 0\end{aligned}\quad (2.23)$$

Veiem que, al sumatori anterior, únicament el terme ($x = p, y = q, z = s$) és fa zero. Si volem obligar el compliment de (2.23) (és a dir, si volem que Ψ siga solució de (2.22)) cal obligar que $a_{xyz} = 0$ per a la resta de termes del sumatori. La qual cosa equival a dir que sols hi ha una funció associada a cada valor p, q, s i que aquesta és de variables separades.

Cal fer notar que totes les conclusions anteriors deriven exclusivament de la imposició de les condicions de contorn. Una mateixa equació diferencial amb distintes condicions frontera pot donar lloc a resultats completament diferents.

En resum, veiem que tot el que hem fet equival, en la pràctica, a plantejar tres problemes independents d'una partícula en una caixa monodimensional. Aquesta equivalència no és evident *a priori* i és per això que per tal d'assolir un major rigor matemàtic hem procedit a demostrar-la. En conjunt, els resultats obtinguts són els següents:

$$\Psi_{pqs} = \frac{2\sqrt{2}}{V} \sin\left(\frac{p\pi}{a}x\right) \sin\left(\frac{q\pi}{b}y\right) \sin\left(\frac{s\pi}{c}z\right); \quad V = abc. \quad (2.24)$$

$$E_{pqs} = \frac{\hbar^2\pi^2}{2m} \left[\left(\frac{p}{a}\right)^2 + \left(\frac{q}{b}\right)^2 + \left(\frac{s}{c}\right)^2 \right]; \quad p, q, s = 1, 2, 3, \dots \quad (2.25)$$

Les equacions anteriors indiquen que la funció d'ona d'una partícula en una caixa tridimensional és funció de tres nombres quàntics, p, q, s , els quals poden assumir valors sencers i positius $1, 2, 3 \dots$. Aquests nombres quàntics 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 $p = q = s = 1$.

Degeneració

Imaginem ara que les arestes de la caixa tenen la mateixa llargària: $a = b = c$. Aleshores l'equació (2.25) es particularitza en:

$$E_{pqs} = \frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2} [p^2 + q^2 + s^2] \quad (2.26)$$

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 ve especificat per la seua funció d'ona Ψ . Cada Ψ distinta és un estat distint. Un nivell d'energia ve 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 pertanyents a un mateix nivell és anomenat *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 $(\Psi_k(r_1, r_2), k = 1, 2, 3 \dots)$ al 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, $E_k = \lambda_i + \mu_j$.

$$\begin{aligned}
\hat{H}\Theta_k(r_1, r_2) &= \\
&= (\hat{h}_1 + \hat{h}_2)\phi_i(r_1)\phi_j(r_2) \\
&= \phi_j(r_2)\hat{h}_1\phi_i(r_1) + \phi_i(r_1)\hat{h}_2\phi_j(r_2) \\
&= \phi_j(r_2)\lambda_i\phi_i(r_1) + \phi_i(r_1)\mu_j\phi_j(r_2) \\
&= (\lambda_i + \mu_j)\phi_i(r_1)\phi_j(r_2)
\end{aligned} \tag{2.27}$$

Així doncs verifiquem que si un operador és expressable com suma de dos operadors independents, presenta un conjunt complet de funcions pròpies factoritzades com un 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. Caluleu la força que exerceix una partícula ubicada una caixa unidimensional en xocar contra la paret. Comproveu que retrobeu la 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 menys la derivada de l'energia respecte del volum a calor constant $P = -(\frac{\partial E}{\partial V})_Q$. Penseu que *escalfar* un sistema és sotmetre'l a l'acció de radiació, la qual provoca transicions i canvia la població dels distints nivell 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 manera que el sistema passa de manera contínua d'una a altra configuració. Estudieu la correlació entre estats i els seus creuaments quan una

caixa bidimensional quadrada de dimensions $2L \times 2L$ es deforma contínuament fins formar una caixa rectangular de dimensions $4L \times L$ (Noteu que la deformació no canvia les mesures de la caixa).

2.2 Moviment vibracional

Considerem el cas de l'oscil·lador harmònic unidimensional, és a dir, 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, $F = -kx$. Anomenem *constant de força* a la constant k . La imatge física de l'oscil·lador és la d'una massa unida a una molla que no presenta fregament i vibra en absència de camps externs. Quan la massa està a l'origen de coordenades la força que actua sobre ella és zero i, aleshores, la seua energia potencial és mínima en aquest punt⁵. Triem l'origen d'energies de manera que aquesta energia potencial mínima siga zero.

La integració de l'equació de la força ens proporciona l'expressió clàssica del potencial, $V = 1/2kx^2$. 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 la funció $\sin x$ està acotada superiorment 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 realitze 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 *frequència* ν a la inversa del període i *frequència angular* ω a la frequència expressada en unitats de radians per unitat de temps: $\omega = 2\pi\nu$. Així doncs la frequència angular $\omega = (k/m)^{1/2}$.

L'energia d'un oscil·lador harmònic és: $E = T + V = 1/2mv_x^2 + 1/2kx^2$. Substituint 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 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 $x = \pm A$

⁵Recordeu que $F = -dV/dx$

inverteix el sentit del seu moviment. La seua velocitat, i per tant la seua energia cinètica, són nul·les en aquests punts i la seua energia potencial màxima i igual a $1/2kA^2$. Si la partícula anara més enllà de l'interval limitat pels valors $x = \pm A$, la seua energia potencial seria major que $1/2kA^2$, la qual cosa suposaria que la seua energia potencial fóra major que la seua energia total, cosa únicament compatible amb una energia cinètica negativa, la qual cosa és impossible, almenys des d'un punt de vista clàssic.

Escrivim l'energia clàssica total:

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}x^2 \quad (2.28)$$

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

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{m\omega^2}{2}x^2 \quad (2.29)$$

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

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{m\omega^2}{2}x^2\right]\Psi = E\Psi \quad (2.30)$$

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 (2.29) queda rescrita,

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{a^2} \frac{d^2}{d\xi^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 a^2 \xi^2, \quad (2.31)$$

on triem el valor indeterminat a de manera que:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{a^2} = \frac{1}{2}m\omega^2 a^2 \quad \rightarrow \quad a^2 = \frac{\hbar}{m\omega}. \quad (2.32)$$

Aleshores, substituint aquest valor en l'equació (2.31) tenim que:

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{\hbar\omega}{2} \left[-\frac{d^2}{d\xi^2} + \xi^2\right]. \quad (2.33)$$

La resolució d'aquesta equació mitjançant mètodes estàndard de desenvolupaments en sèrie de potències resulta prou enutjosa. Tanmateix hi ha un

mètode molt elegant per a la resolució d'equacions diferencials expressables en la forma⁶:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + r(x, m)\Psi + \lambda\Psi = 0 \quad (2.34)$$

anomenat *mètode de la factorització*.⁷ Cal dir que quasi totes les equacions amb solució analítica que apareixen tant en mecànica clàssica, electromagnetisme, mecànica quàntica etc., són d'aquest tipus. Presentem ara 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.

L'equació (2.32) ens suggereix la idea d'escriure com *suma per diferència* la *diferència de quadrats* que véiem allí. Si treballarem 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:

$$\begin{aligned} \left(-\frac{d}{d\xi} + \xi\right)\left(+\frac{d}{d\xi} + \xi\right)\Psi(\xi) &= \\ &= \left(-\frac{d}{d\xi} + \xi\right)\left(+\frac{d\Psi}{d\xi} + \xi\Psi\right) \\ &= \xi^2\Psi + \xi\frac{d\Psi}{d\xi} - \Psi - \xi\frac{d\Psi}{d\xi} - \frac{d^2\Psi}{d\xi^2} \\ &= \left[-\frac{d^2}{d\xi^2} + \xi^2 - 1\right]\Psi(\xi) \end{aligned} \quad (2.35)$$

Les equacions (2.32) i (2.35) 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 (2.32), farem que siga absorbit pels nous operadors. Així doncs definim els operadors que anomenem de *creació* b^+ i *aniquilació* b amb la següent normalització:

⁶Avui en dia amb l'adveniment de programes de càlcul simbòlic com ara MATHEMATICA, MAPPLE 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 motiu de prestar atenció al mètode de la factorització rau no en la seua *matemàtica*, sinó en la seua *física*.

⁷Aquest mètode ha estat desenvolupat per Infeld i Hull[6]. Existeix una versió posterior de R. Das i A.B. Sannigrahi[3] que pot ser llegida amb una major facilitat 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[14] utilitzà aquest procediment per a resoldre la part radial de l'àtom d'hidrogen. Encara que la potència, generalitat i 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. Més endavant, en tractar l'àtom d'hidrogen, tornarem sobre el mètode.

$$b^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\xi - \frac{d}{d\xi}\right) ; \quad b = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\xi + \frac{d}{d\xi}\right) \quad (2.36)$$

Amb el concurs de (2.36), l'hamiltonià pot expressar-se de la manera següent:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hbar\omega\left(b^+b + \frac{1}{2}\right) \quad (2.37)$$

Els operadors b^+ , b definits en les equacions (2.36), presenten la següent regla de commutació $[b, b^+] = 1$ (comproveu-ho). Tanmateix, un és l'adjunt de l'altre. En efecte,

$$\int \phi^* \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\xi + \frac{d}{d\xi}\right)\psi d\xi = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \int \phi^* \xi \psi d\xi + \int \phi^* d\psi \right\} \quad (2.38)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \int \phi^* \xi \psi d\xi + [\phi^* \psi]_{-\infty}^{\infty} - \int \psi d\phi^* \right\} \quad (2.39)$$

$$= \int \left[\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\xi - \frac{d}{d\xi}\right)\phi \right]^* \psi d\xi. \quad (2.40)$$

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

Definim ara, per una qüestió de comoditat, $E' = E - \frac{1}{2}\hbar\omega$ per tal d'expressar l'equació de valors propis (2.30) en la forma:

$$\hbar\omega b^+ b \Psi = E' \Psi \quad (2.41)$$

Resolució de l'equació de valors propis per a l'estat fonamental

Anomenem Ψ_0 l'estat fonamental de l'oscil·lador harmònic, el qual presenta l'autovalor d'energia més baix⁸ E'_0 . L'equació de Schrödinger per a aquest valor més baix s'escriu:

$$\hbar\omega b^+ b \Psi_0 = E' \Psi_0 \quad (2.42)$$

multipliquem els dos membres de l'equació per b i utilitzem la regla de commutació $[b, b^+] = 1$:

$$\begin{aligned} \hbar\omega b b^+ b \Psi_0 &= \hbar\omega (1 + b^+ b) b \Psi_0 = E'_0 b \Psi_0 \\ \rightarrow \hbar\omega b^+ b (b \Psi_0) &= (E'_0 - \hbar\omega) (b \Psi_0) \end{aligned} \quad (2.43)$$

L'equació (2.43) presenta una paradoxa: hem dit que l'autovalor d'energia més baixa era E'_0 , tanmateix hem trobat un altre vector propi ($b \Psi_0$) associat amb

⁸Noteu que estem utilitzant l'escala d'energies $E' = E - \frac{1}{2}\hbar\omega$.

un autovalor més baix encara: $(E'_0 - \hbar\omega)$. Realment la paradoxa no existeix ja que res impedeix que $(b\Psi_0)$ siga zero, cas en què (2.43) es converteix en l'equació trivial $0 = 0$. Podem integrar aquest resultat:

$$b\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\xi + \frac{d}{d\xi}\right)\Psi_0 = 0 \quad (2.44)$$

d'on resulta que $\frac{d\Psi_0}{d\xi} = -\xi\Psi_0$, és a dir, que la funció de l'estat fonamental de l'oscil·lador resulta ser:

$$\Psi_0 = Ce^{-\xi^2/2} \quad (2.45)$$

Per a calcular el valor propi associat amb aquesta funció multipliquem per b^+ tots dos membres de l'equació (2.44), $b\Psi_0 = 0$,

$$b^+b\Psi_0 = b^+0 = 0 \quad (2.46)$$

amb el concurs de (2.42) concloem que $E'_0 = 0$, és a dir que:

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega. \quad (2.47)$$

Resolució de l'equació de valors propis per a estats excitats

Partim de l'equació de Schrödinger per a l'estat fonamental:

$$\hbar\omega b^+b\Psi_0 = 0 \quad (2.48)$$

multipliquem els dos membres per b^+ i tenim en compte la regla de commutació $[b, b^+] = 1$:

$$\hbar\omega b^+b^+b\Psi_0 = 0 \quad (2.49)$$

$$\hbar\omega b^+b(b^+\Psi_0) = \hbar\omega(b^+\Psi_0) \quad (2.50)$$

Hem trobat un nou autovector $(b^+\Psi_0)$ associat a un autovalor $\hbar\omega$. Anomenem Ψ_1 i E'_1 a aquestes magnituds. L'autovalor d'energia en l'escala estàndard serà, doncs, $E_1 = E'_1 + \frac{1}{2}\hbar\omega = \hbar\omega(1 + \frac{1}{2})$.

Multipliquem (2.50) per b^+ i tornem a utilitzar la regla de commutació $[b, b^+] = 1$. Trobem que:

$$\hbar\omega b^+b[(b^+)^2\Psi_0] = 2\hbar\omega[(b^+)^2\Psi_0] \quad (2.51)$$

Hem trobat un nou autovector $\Psi_2 = [(b^+)^2\Psi_0]$ associat amb una energia $E_2 = \hbar\omega(2 + \frac{1}{2})$. Reiterant el procés podem trobar un conjunt de solucions infinit però numerable:

$$\Psi_v = (b^+)^v\Psi_0 \quad ; \quad E_v = \hbar\omega(v + \frac{1}{2}) \quad ; \quad v = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (2.52)$$

Cal fer notar que no ens hem preocupat per la normalització de les funcions d'ona. Si considerem que les funcions estan normalitzades cal escriure l'equació (2.52a) en la forma⁹:

$$\Psi_v = \frac{1}{\sqrt{v!}} (b^+)^v \Psi_0. \quad (2.53)$$

Exercicis

1. 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 és l'anomenat polinomi de l'Hermite:

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

2. Demostreu que no hi ha cap solució de l'oscil·lador harmònic que no siga alguna de les trobades a l'exercici anterior. (Intenteu fer l'exercici abans de llegir aquest peu de pàgina¹⁰). Ajuda: imagineu que existeix una

⁹Una demostració podria ser:

$$\left\{ \begin{aligned} [\langle v|b^+][b|v\rangle] &= k^2 \langle v-1|v-1\rangle = k^2 \\ &\equiv \langle v|b^+b|v\rangle = v \langle v|v\rangle = v \end{aligned} \right\} \rightarrow b|v\rangle = \sqrt{v}|v-1\rangle.$$

Anàlogament, a partir de $\langle v|b|b^+|v\rangle$, obtenim $b^+|v\rangle = \sqrt{v+1}|v+1\rangle$, i, en conseqüència, $|v\rangle = \frac{1}{\sqrt{v!}} (b^+)^v |0\rangle$.

¹⁰Farem 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 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 $b^n \Psi = 0$.

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 demostrat l'exercici.

3. Determineu el valor mitjà de l'energia cinètica de l'oscil·lador harmònic en un estat definit per Ψ_v . Ajuda: feu ús dels operadors de creació / aniquilació.
4. Determineu el valor mitjà del moment lineal de l'oscil·lador harmònic en un estat definit per Ψ_v . Ajuda: feu ús dels operadors de creació / aniquilació.

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 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 $(b^+)^k \Psi_0$.

Una demostració simple de que el conjunt $((b^+)^v \Psi_0, v = 0, 1, 2, \dots)$ és complet (és a dir, que no hi ha cap autofunció que no se puga escriure en la forma $(b^+)^v \Psi_0$ i que no hi ha espectre continu) la podeu trobar en la referència [7]. La demostració és relativament simple: anomenem $\mathcal{M}$ a l'espai generat per la base $((b^+)^v \Psi_0, v = 0, 1, 2, \dots)$, $\mathcal{P}_{\mathcal{M}}$ al projector sobre aquest espai. És obvi que $\xi \mathcal{P}_{\mathcal{M}} \Psi \in \mathcal{M}$, aleshores $\xi \mathcal{P}_{\mathcal{M}} \Psi = \mathcal{P}_{\mathcal{M}} \xi \mathcal{P}_{\mathcal{M}} \Psi$ que reescrivim en forma de relació entre operadors: $\xi \mathcal{P}_{\mathcal{M}} = \mathcal{P}_{\mathcal{M}} \xi \mathcal{P}_{\mathcal{M}}$. Des d'aquesta igualtat inferim que $\mathcal{P}_{\mathcal{M}} \xi = \mathcal{P}_{\mathcal{M}} \xi \mathcal{P}_{\mathcal{M}}$, atès que $\mathcal{P}_{\mathcal{M}} \mathcal{P}_{\mathcal{M}} = \mathcal{P}_{\mathcal{M}}$ per ser $\mathcal{P}_{\mathcal{M}}$ un operador de projecció. Aleshores concloem que $\xi \mathcal{P}_{\mathcal{M}} = \mathcal{P}_{\mathcal{M}} \xi$. Sabem que ξ és un conjunt complet d'operadors que commuten (un operador que commuta amb ξ ha de ser funció de ξ i independent del moment associat $\hat{p}$). Repetim el procés ara per demostrar que $\hat{p} \mathcal{P}_{\mathcal{M}} = \mathcal{P}_{\mathcal{M}} \hat{p}$. Com $\hat{p}$ també és un conjunt complet d'operadors que commuten (un operador que commuta amb $\hat{p}$ ha de ser funció de $\hat{p}$ i independent de la coordenada associada ξ), concloem que $\mathcal{P}_{\mathcal{M}}$ ha de ser la identitat: $\mathcal{P}_{\mathcal{M}} = \mathcal{I}$, cosa que vol dir que l'espai expandit per autovectors $((b^+)^v \Psi_0, v = 0, 1, 2, \dots)$ és l'espai complet.

5. Determineu el valor mitjà de la posició de l'oscil·lador harmònic en un estat definit per Ψ_v . Ajuda: feu ús dels operadors de creació / aniquilació.
6. 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.
7. Determineu el valor mitjà de l'energia potencial de l'oscil·lador harmònic en un estat definit per Ψ_v . Ajuda: feu ús dels operadors de creació / aniquilació.

En resum, hem observat que l'energia de l'oscil·lador harmònic està quantitzada i els nivells d'energia estan igualment espaiats. 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 és una conseqüència del principi de Heisenberg: si l'energia E_0 fos 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 tenen idèntiques propietats (ho demostrarem més endavant). 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 un major nombre de vegades. En altres paraules, com que hi ha una major contribució a l'energia cinètica per a valors elevats del nombre quàntic, la funció d'ona es torna cada volta més arrissada a mesura que creix aquest nombre.

En el límit clàssic de grans nombres quàntics, la probabilitat quàntica presenta una envolupant tipus paràbola amb una probabilitat que és major sobre els extrems que a l'origen, d'acord amb la probabilitat clàssica de presència que és inversament proporcional a la velocitat, la qual 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, augmenta 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!). La paradoxa és inexistent, però. La cosa que s'afirma és que, en realitzar una mesura de 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*. Fenomenes tals com la radiactivitat natural únicament són explicables amb el concurs d'aquest efecte quàntic.

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 del diferents *modes normals*¹¹. Per a dos modes normals tenim:

$$E = T_1 + T_2 + V_1 + V_2 \rightarrow \hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_1 + \hat{\mathcal{H}}_2 \quad (2.54)$$

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:

$$(\hat{\mathcal{H}}_1 + \hat{\mathcal{H}}_2)\Phi_1\Phi_2 = (E_1 + E_2)\Phi_1\Phi_2 \quad (2.55)$$

En el cas de l'oscil·lador harmònic unidimensional no hi ha estats degenerats. Sí que podem trobar degeneració en el cas 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 vindrà etiquetat com $(0, 0)$. El primer nivell excitat d'energia està doblement degenerat: $(1, 0)$ i $(0, 1)$.

¹¹Per a més detalls sobre modes normals cal acudir al curs d'espectroscòpia.

2.3 Moviment rotacional

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 pla XY , és a dir, que el moment angular apunte en la direcció Z . A més a més, la simetria circular del problema ens suggereix la utilització de coordenades polars (r, θ) .

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 a la següent hamiltoniana:

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \quad (2.56)$$

a la qual cal afegir la restricció de radi r constant. Aquesta lligadura és fàcil d'imposar si treballem en coordenades polars. Les equacions del canvi de coordenades són les següents¹²:

$$r^2 = x^2 + y^2 \quad ; \quad \tan \theta = y/x \rightarrow \theta = \arctan(y/x) \quad (2.57)$$

Per a les derivades parcials tenim¹³:

$$\left(\frac{\partial}{\partial x} \right)_y = \left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right)_y \left(\frac{d}{d\theta} \right) \quad ; \quad \left(\frac{\partial}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial \theta}{\partial y} \right)_x \left(\frac{d}{d\theta} \right) \quad (2.58)$$

¹²En relació a l'escriptura de l'hamiltonià en coordenades distintes de les cartesianes resulta interessant llegir l'article de H.G. Kjaergaard i O.S. Mortensen[8]. També és recomanable la lectura d'A. Messiah[11] p. 61-62 i 319ss. Encara que l'hamiltonià clàssic estiga escrit en coordenades canòniques conjugades poden aparèixer problemes en el trànsit a la mecànica quàntica. Evitem alguns problemes si efectuem l'esmentat trànsit utilitzant coordenades cartesianes i després canviem a les coordenades més adients a la simetria del problema sota estudi.

¹³Una guia senzilla per a obtenir aquestes equacions 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 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 .

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}\right)_y = \left(\frac{\partial^2\theta}{\partial x^2}\right)_y \frac{d}{d\theta} + \left(\frac{\partial\theta}{\partial x}\right)_y^2 \frac{d^2}{d\theta^2} \quad (2.59)$$

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)_x = \left(\frac{\partial^2\theta}{\partial y^2}\right)_x \frac{d}{d\theta} + \left(\frac{\partial\theta}{\partial y}\right)_x^2 \frac{d^2}{d\theta^2} \quad (2.60)$$

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right) = \left[\left(\frac{\partial^2\theta}{\partial x^2}\right)_y + \left(\frac{\partial^2\theta}{\partial y^2}\right)_x\right] \frac{d}{d\theta} + \left[\left(\frac{\partial\theta}{\partial x}\right)_y^2 + \left(\frac{\partial\theta}{\partial y}\right)_x^2\right] \frac{d^2}{d\theta^2} \quad (2.61)$$

Tenint en compte l'expressió de θ , (2.57),

$$\left(\frac{\partial^2\theta}{\partial x^2}\right)_y + \left(\frac{\partial^2\theta}{\partial y^2}\right)_x = 0 \quad ; \quad \left(\frac{\partial\theta}{\partial x}\right)_y^2 + \left(\frac{\partial\theta}{\partial y}\right)_x^2 = \frac{1}{r^2} \quad (2.62)$$

Apartir d'aquests resultats l'hamiltonià es pot escriure finalment:

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{d^2}{d\theta^2}. \quad (2.63)$$

Aquest mateix resultat (2.63) s'hauria pogut assolir de manera més directa si haguèrem partit de l'energia clàssica en termes del moment angular:

$$E = \frac{L_z^2}{2I} \quad ; \quad I = mr^2 \quad (2.64)$$

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:

$$\begin{aligned} \hat{L}_z &= \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \\ &= \frac{\hbar}{i} \left[x \left(\frac{\partial\theta}{\partial y} \right)_x - y \left(\frac{\partial\theta}{\partial x} \right)_y \right] \frac{d}{d\theta} \\ &= \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{x}{r^2} - y \frac{-y}{r^2} \right) \frac{d}{d\theta} \\ &\rightarrow \hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{d\theta} \end{aligned} \quad (2.65)$$

equació que portada a (2.64) condueix directament a (2.63). A més a més, la comparació de (2.63) i (2.65) 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 ser L_z un operador diferencial de primer ordre en lloc de ser de segon ordre com $\hat{\mathcal{H}}$) i imposar les condicions de contorn. Açò equival

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 següent¹⁴:

$$\frac{\hbar}{i} \frac{d\Psi}{d\theta} = m\hbar\Psi \rightarrow \Psi(\theta) = e^{im\theta}. \quad (2.66)$$

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 (2.66) en (2.63):

$$E(m) = \frac{\hbar^2}{2I} m^2 \quad (2.67)$$

Veiem, doncs, 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 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. Conduïx a la funció constant $\Psi = (2\pi)^{-1/2}$. La interpretació en termes de probabilitat d'aquesta funció és la següent: en realitzar-se una mesura de 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 Heisenberg¹⁵ 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

¹⁴Escrivim el valor propi en la forma $(m\hbar)$ per una pura qüestió de presentació de resultats. Cal fer notar que m està absolutament indeterminat.

¹⁵És interessant que llegiu respecte d'aquestes qüestions R.A. Harris i H.L. Strauss[5].

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 el qual 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'autoaniquila¹⁶.

En representar 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 el moment angular perquè la funció es fa més arrissada. 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 i un model de caixa monodimensional, de la mateixa longitud i que contenen 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).

¹⁶Aquest és el tipus de raonament amb el qual De Broglie justificà el postulat de Bohr de quantificació del moment angular.

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 la present secció. La part radial dóna lloc a una equació diferencial de Bessel, la solució de la qual, que podeu trobar en llibres de matemàtiques, 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.

2.4 Propietats generals dels problemes monodimensionals

A l'efecte de simplificar la notació assumirem, en la present secció, que $\frac{\hbar^2}{2m} = 1$. Fent ús d'aquestes unitats, qualsevol problema de càlcul d'estats lligats estacionaris de sistemes monodimensionals dóna lloc a una equació que és un cas particular de l'equació següent¹⁷:

$$y'' + (E - V(x))y = 0. \quad (2.68)$$

amb la condició frontera que la funció (y) ha d'ésser zero per a valors extrems de la variable independent¹⁸: $y(x_{min}) = y(x_{max}) = 0$.

Demostrem tot seguit que per a qualsevol problema monodimensional,

1. No hi ha estats degenerats

Comencem la demostració definint el Wronskià $W(y_1, y_2)$ de dues funcions y_1, y_2 :

$$W(y_1, y_2) = y_1 y_2' - y_1' y_2. \quad (2.69)$$

Si tenim dues solucions particulars z_1 i z_2 de les equacions:

$$z_1'' + F_1(x)z_1 = 0 \quad (2.70)$$

$$z_2'' + F_2(x)z_2 = 0 \quad (2.71)$$

¹⁷Aquestes equacions diferencials presenten un (o més) punts anomenats punts de retorn, *turning points* en anglès, que representem per x_{TP} , i que és defineixen com aquells punts en els quals el potencial $V(x_{TP}) = E$. Mecanoclassicament representen punts d'energia cinètica zero, cosa que té una correspondència mecanoquàntica, atès que en aquests punts la curvatura y'' és zero, com podem comprovar a partir de l'equació 2.68 (recordeu que l'energia cinètica és proporcional a la segona derivada!). La mateixa equació 2.68 ens diu que y'' és zero si $y = 0$, excepte aquests punts de retorn.

¹⁸Aquesta condició impedeix que el sistema escape, és a dir, assegura que el sistema siga lligat.

resulta evident que¹⁹:

$$z_1'' z_2 - z_1 z_2'' = -(F_1 - F_2) z_1 z_2 \quad (2.72)$$

Per una altra banda, amb la definició (2.69) calculem la derivada del Wronskià $W(z_1, z_2)$:

$$W(z_1, z_2)' = -(z_1' z_2 - z_1 z_2')' = -(z_1'' z_2 + z_1' z_2' - z_1' z_2' - z_1 z_2'') \quad (2.73)$$

Finalment (2.72) i (2.73) impliquen que

$$W(z_1, z_2)' = (F_1 - F_2) z_1 z_2 \quad (2.74)$$

Per integració entre dos valors arbitraris a i b obtenim:

$$[W(z_1, z_2)]_a^b = \int_a^b (F_1 - F_2) z_1 z_2 \, dx. \quad (2.75)$$

Amb aquest resultat tornem al principi de la demostració. Imaginem que y_1 i y_2 són dues funcions pròpies degenerades d'una mateixa equació diferencial de valors propis amb valor propi E . Tenim que:

$$\begin{cases} y_1'' + (E - V(x))y_1 = 0 \\ y_2'' + (E - V(x))y_2 = 0 \end{cases} \xrightarrow{F_1=F_2} [W(y_1, y_2)]_a^b = 0 \Rightarrow W(y_1, y_2) = k \quad (2.76)$$

Les condicions frontera, $y(x_{min}) = y(x_{max}) = 0$, obliguen que $k = 0$, amb la qual cosa, $\frac{y_1'}{y_1} = \frac{y_2'}{y_2}$, és a dir, $d \ln y_1 = d \ln y_2$, d'on se segueix que $y_1 \propto y_2$. Com cal normalitzar *a posteriori* les funcions, hem trobat en realitat que $y_1 = y_2$. En altres paraules, no hi ha més que un estat amb valor propi E , o, el que és el mateix, no hi ha degeneració.

2. **Hi ha seqüenciació nodal:** si $E_2 > E_1 \rightarrow n_2 > n_1$ (n_i representa el nombre de nodes o zeros de la funció y_i).

Imaginem dues funcions pròpies y_1, y_2 lligades a autovalors $E_2 > E_1$. Volem demostrar que $n_2 > n_1$. Imaginem que a, b són dos zeros consecutius de la funció y_1 ($y_1(x=a) = y_1(x=b) = 0$). Amb el concurs de (2.69) i (2.75), tenim que:

$$\begin{aligned} [W(y_1, y_2)]_a^b &= y_1(b)y_2'(b) - y_1'(b)y_2(b) - y_1(a)y_2'(a) + y_1'(a)y_2(a) \\ &= y_1'(a)y_2(a) - y_1'(b)y_2(b) \\ &= (E_1 - E_2) \int_a^b y_1 y_2 \, dx \end{aligned}$$

on té especial interès la darrera igualtat:

$$y_1'(a)y_2(a) - y_1'(b)y_2(b) = (E_1 - E_2) \int_a^b y_1 y_2 \, dx \quad (2.77)$$

És òbvi, per una altra banda, que el signe d'una funció no pot canviar entre dos zeros consecutius: partint del primer zero la funció creix/decreix fins assolir un màxim/mínim, passat el qual decreix/creix fins assolir el segon zero. Aleshores, necessàriament, $\frac{y_1'(a)}{y_1'(b)} < 0$.

Suposarem que entre els zeros consecutius a i b , $y_1 > 0$. En tal cas, $y_1'(a) > 0$ i $y_1'(b) < 0$. (La demostració que caldria fer, en cas de ser la funció negativa, seria del tot similar a la present.)

Fixem-nos ara en y_2 . Cal que y_2 tinga almenys un node entre a i b . En efecte, si y_2 no té cap node dins l'interval (a, b) , no canvia de signe en tot l'interval i és impossible el compliment de (2.77).

Concloem, doncs, que si $E_2 > E_1$, entre cada dos nodes de la funció y_1 , la funció y_2 presenta almenys un node. Com assumim l'existència de nodes als límits x_{min} i x_{max} , concloem que si $E_2 > E_1$ aleshores $n_2 > n_1$. Es pot demostrar també que, en particular, l'estat fonamental no presenta nodes.

3. **Si el potencial $V(x)$ és parell, hi ha una alternança parell/imparell dels estats propis. L'estat fonamental és parell.**

Si V és parell, aleshores $\mathcal{H}$ és parell, motiu pel qual les seues funcions pròpies seran parelles o imparelles. Com hi ha seqüenciació nodal i és evident que les funcions amb un nombre imparell de nodes no poden ser funcions parelles, trobem l'esmentada alternança de paritat.

¹⁹Multipliquem (2.70) per z_2 , (2.71) per z_1 i restem.

2.5 Rotacions en tres dimensions. Moment angular

L'energia clàssica de rotació és $L^2/2I$, amb la qual cosa l'operador hamiltonià serà²⁰:

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{\widehat{L^2}}{2I} \quad (2.78)$$

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

L'expressió clàssica del moment angular és la següent:

$$\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p} = \begin{vmatrix} i & j & k \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix} \quad (2.79)$$

L'expressió quàntica és, doncs,

$$\hat{L} = \hat{r} \wedge \hat{p} = -i\hbar \begin{vmatrix} i & j & k \\ x & y & z \\ \partial/\partial x & \partial/\partial y & \partial/\partial z \end{vmatrix} \quad (2.80)$$

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

$$\begin{aligned} \hat{L}_x &= y \hat{p}_z - z \hat{p}_y &= -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ \hat{L}_y &= -(x \hat{p}_z - z \hat{p}_x) &= -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ \hat{L}_z &= x \hat{p}_y - y \hat{p}_x &= -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \end{aligned} \quad (2.81)$$

Demostrarem 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 $[\hat{L}_x, \hat{L}_y]$:

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

²⁰A 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 .

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

$$\begin{aligned}\begin{bmatrix} \hat{L}_x, \hat{L}_y \\ \hat{L}_y, \hat{L}_z \\ \hat{L}_z, \hat{L}_x \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} i\hbar \hat{L}_z \\ i\hbar \hat{L}_x \\ i\hbar \hat{L}_y \end{bmatrix}\end{aligned}\quad (2.82)$$

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, òbviament, $[\hat{L}_z^2, \hat{L}_z] = 0$, tenim que $[\widehat{L^2}, \hat{L}_z] = 0$. En conjunt tenim que:

$$[\widehat{L^2}, \hat{L}_x] = [\widehat{L^2}, \hat{L}_y] = [\widehat{L^2}, \hat{L}_z] = 0 \quad (2.83)$$

Conseqüència de (2.82) i (2.83) 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 angular²¹.

De les regles de commutació (2.82) i (2.83) es dedueix que hi haurà almenys un conjunt complet de funcions pròpies simultànies de $\widehat{L^2}$ i cadascun dels seus components. Però no hi haurà cap conjunt complet simultani de $\widehat{L^2}$ i més d'un component²².

²¹Cal adonar-se que anomenar z el component conegut del moment angular és una pura convenció. L'etiqueta z **no** té res d'especial.

²²Açò 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 siguen 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.

Resoldrem ara el problema de valors propis del quadrat del moment angular. La simetria del problema ens aconsella treballar en coordenades esfèriques:

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

Procedint de manera anàloga a com ferem el canvi de coordenades per al cas de rotacions en un anell tenim que:

$$\begin{aligned}\hat{L}_x &= -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\&= -i\hbar \left[r \sin \theta \cos \phi \left(\frac{\partial r}{\partial z} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \right. \\&\quad \left. - r \cos \theta \left(\frac{\partial r}{\partial y} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \right] \\&\dots\dots\dots\end{aligned}$$

Després d'un treball prou laboriós arribem a:

$$\hat{L}_x = -i\hbar \left(\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \quad (2.84)$$

$$\hat{L}_y = -i\hbar \left(-\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \quad (2.85)$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (2.86)$$

$$\widehat{L^2} = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \quad (2.87)$$

Per 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 de la forma $\Psi(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$ pugui ser una solució particular de l'equació de valors propis següent:

$$\widehat{L^2}\Psi(\theta, \phi) = \lambda\Psi(\theta, \phi). \quad (2.88)$$

Substituïm $\widehat{L^2}$, equació (2.87), i $\Psi(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$ en (2.88). Després d'algunes manipulacions algebraïques s'arriba a:

$$\frac{\sin^2 \theta}{\Theta} \left[\left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + \frac{\lambda}{\hbar^2} \Theta \right] = -\frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \phi^2} = \beta \quad (2.89)$$

equació que confirma la separació de variables. Cal adonar-se que la part de l'equació corresponent a Φ presenta una solució immediata. Anomenant $m = \beta^{1/2}$ 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. Un camí alternatiu ve donat pel mètode de la factorització, o, el que és el mateix, pels operadors ascendants/descendents. Tot seguit farem ús d'aquest mètode. 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. El seu autovalor associat resulta ser $\lambda = \ell(\ell + 1)\hbar^2$.

Apliquem tot seguit el mètode dels operadors ascendants/descendents per a obtenir els autovalors del moment angular. Comencem agafant una certa autofunció Ψ de $\hat{L}_z$ i $\hat{L}^2$:

$$\hat{L}^2 \Psi = \alpha \Psi \quad (2.90)$$

$$\hat{L}_z \Psi = \beta \Psi \quad (2.91)$$

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

Definim els operadors:

$$\hat{L}_+ = \hat{L}_x + i\hat{L}_y \quad (2.92)$$

$$\hat{L}_- = \hat{L}_x - i\hat{L}_y. \quad (2.93)$$

Estudiem les seues commutacions amb $\hat{L}^2$ i $\hat{L}_z$:

$$\begin{aligned} [\hat{L}_z, \hat{L}_\pm] &= [\hat{L}_z, \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y] \\ &= [\hat{L}_z, \hat{L}_x] \pm i[\hat{L}_z, \hat{L}_y] \\ &= i\hbar\hat{L}_y \mp \hbar(-\hat{L}_x) \\ &= \pm\hbar\hat{L}_\pm \end{aligned} \quad (2.94)$$

$$\begin{aligned}
[\widehat{L^2}, \hat{L}_\pm] &= [\widehat{L^2}, \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y] \\
&= [\widehat{L^2}, \hat{L}_x] \pm i[\widehat{L^2}, \hat{L}_y] \\
&= 0
\end{aligned} \tag{2.95}$$

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 (2.94) i (2.95) permeten escriure:

$$\widehat{L^2}(\hat{L}_\pm\Psi) = \hat{L}_\pm\widehat{L^2}\Psi = \alpha(\hat{L}_\pm\Psi) \tag{2.96}$$

$$\hat{L}_z(\hat{L}_\pm\Psi) = (\hat{L}_\pm\hat{L}_z \pm \hbar\hat{L}_\pm)\Psi = (\beta \pm \hbar)(\hat{L}_\pm\Psi) \tag{2.97}$$

Les equacions (2.96) i (2.97) 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 esmentades funcions originals.

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 de l'esmentat moment. D'acord amb (2.97) tant l'acció de l'operdor $\hat{L}_+$ 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:

$$\hat{L}_+\hat{L}_-\Psi_m = 0 \rightarrow (\widehat{L^2} - \hat{L}_z^2 + \hbar\hat{L}_z)\Psi_m = 0 \rightarrow \alpha = \beta_m(\beta_m - \hbar) \tag{2.98}$$

$$\hat{L}_-\hat{L}_+\Psi_M = 0 \rightarrow (\widehat{L^2} - \hat{L}_z^2 - \hbar\hat{L}_z)\Psi_M = 0 \rightarrow \alpha = \beta_M(\beta_M + \hbar) \tag{2.99}$$

Des de (2.98) i (2.99) 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:

$$\alpha = \ell(\ell + 1)\hbar^2 \quad ; \quad \ell = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots \tag{2.100}$$

$$\beta = m\hbar \quad ; \quad m = 0, \pm\frac{1}{2}, \pm 1, \pm\frac{3}{2}, \dots, \pm\ell \tag{2.101}$$

Observem que la solució assolida és més general que la trobada resolent l'equació diferencial. Allí, com una conseqüència de la imposició de les condicions frontera, $\Phi(\phi) = \Phi(\phi + 2\pi)$, m havia de tenir valors enters²³. 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 conseqüència dels postulats, presenta una estructura matemàtica que permet incloure'l com un postulat addicional sense causar cap *desajust*. Sembla com si aquesta mecànica estigués preparada per a incloure aquesta nova magnitud en la seua formulació. D'açò en parlarem, però, en la pròxima secció.

Exercicis

1. Demostreu que: $\hat{J}_{\pm} \Psi(J, M) = \hbar \sqrt{J(J+1) - M(M \pm 1)} \Psi(J, M \pm 1)$.

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

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

però tenim també que:

$$\begin{aligned} \langle jm|\hat{J}_{+}\hat{J}_{-}|jm\rangle &= \langle jm|(\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 + \hat{J}_z)|jm\rangle \\ &= j(j+1) - m_j(m_j-1) \text{ a.u.} \end{aligned}$$

Aleshores $\lambda_{-} = \sqrt{j(j+1) - m_j(m_j-1)}$. Anàlogament $\lambda_{+} = \sqrt{j(j+1) - m_j(m_j+1)}$.

2. 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_{ℓ} ?
3. 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 $(\ell \mp m)(\ell \pm m + 1) = \ell(\ell + 1) - m(m \pm 1)$.
4. Trobeu les tres autofuncions de $\hat{L}_x$ corresponents al valor $\ell = 1$ del moment angular total.

²³D'altra manera la funció no seria uniavaluada i l'ona associada al rotor s'autoanul·laria mitjançant interferències destructives.

Ajuda: Aquestes autofuncions hauran de ser combinacions lineals de $|1, 1\rangle, |1, 0\rangle$ i $|1, -1\rangle$.

5. Demostreu que $(m' - m - 1)\langle \ell, m' | \hat{L}_+ | \ell m \rangle = 0$.

2.6 L'espín. Experiment de Stern i Gerlach

Des d'un punt de vista del 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 són idèntics si e és positiva i oposats si e és negativa.

Mostrarem el que hem afirmat en el cas d'una òrbita circular²⁴. 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 com: $i = dq/dt = \rho \frac{dl}{dt}$. Ara bè, $\frac{dl}{dt}$ representa la velocitat v en 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:

$$\hat{\mu} = \frac{e}{2m} \hat{L} \quad (2.102)$$

²⁴És 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.

Incidentalment, si la partícula presenta un moment angular $L = 0$, el seu moment magnètic associat també serà zero²⁵. 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:

$$E = -\mu_z B \quad (2.103)$$

Motiu pel qual la força (gradient canviat de signe) serà:

$$-\left(\frac{\partial E}{\partial z}\right) = F_z = \mu_z \left(\frac{\partial B}{\partial z}\right) \quad (2.104)$$

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).

Stern i Gerlach van fer passar feixos d'àtoms a través d'un camp magnètic inhomogeni. 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'obris 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 emergeixen del magneto un conjunt discret de feixos.

La sorpresa esclata en fer passar un feix d'àtoms 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

²⁵Més endavant demostrarem que hi ha estats, anomenats de tipus S, que presenten moment angular nul.

que l'estat fonamental de l'àtom d'hidrogen, l'estat fonamental de l'àtom de plata, estat 1S , presenta moment angular nul²⁶. Més encara, si acceptem el contrasentit $\ell = 1/2$ i acudim a (2.102) trobem un altre desajust: el moment magnètic teòric, calculat amb (2.102), resulta ser la meitat del que caldria, segons (2.104), per a poder desviar els dos feixos la magnitud que experimentalment 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 (2.102). Hi ha, de fet, un substitut de (2.102) per al cas de moments d'espín:

$$\hat{\mu}_S = \frac{e}{m} \hat{S}. \quad (2.105)$$

En resum, de la mateixa manera que la massa o la càrrega elèctrica, acceptem l'espín com un fet experimental i elevem l'equació (2.105) a categoria de postulat²⁷.

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 $s_z = \frac{1}{2}\sigma_z$, (a) es comporten com representacions matricials de l'operador d'espín, i.e.,

²⁶Avancem aquest resultat que serà evident quan estudiem àtoms polieletrònics (capítol 6).

²⁷Cal 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 guardés 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 interelacionats *no* s'afirma que sols hi ha camps elèctrics i que els efectes magnètics són derivats de les transformacions de coordenades de sistemes mòbils.

$[s_x, s_y] = i s_z$ i demés commutacions cícliques i que $s^2 = s_x^2 + s_y^2 + s_z^2$ commuta amb totes elles. (b) indica els autovalors i autovectors de les matrius de Pauli.

2.7 Suma de moments angulars

Si hi ha diverses fonts de moment angular, el moment angular total és 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 spin) 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, tals 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 $\{|j_2 m_2\rangle\}$ 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:

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

i, 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 commuten amb el quadrat del mòdul:

$$[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = i\hbar \hat{J}_z ; \quad [\hat{J}_y, \hat{J}_z] = i\hbar \hat{J}_x ; \quad [\hat{J}_z, \hat{J}_x] = i\hbar \hat{J}_y$$

$$[\widehat{J^2}, \hat{J}_x] = [\widehat{J^2}, \hat{J}_y] = [\widehat{J^2}, \hat{J}_z] = 0.$$

Ajuda: si no us aclariu, mireu el peu de pàgina²⁸

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:

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

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

Com una conseqüència del exercicis anteriors s'infereix que és possible trobar un conjunt complet de funcions pròpies dels operadors²⁹: $\widehat{J^2}$, $\hat{J}_z$, $\widehat{J_1^2}$, $\widehat{J_2^2}$. L'esmentat conjunt complet vindrà etiquetat mitjançant els corresponents

²⁸Vegem-ne un cas:

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

²⁹Cal 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.

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 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 les dues bases són ortonormals (per què?³⁰) 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 base. 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:

$$|j_1, j_2, J, M\rangle = \sum_{m_1, m_2} C(j_1, j_2, J, M; j_1, m_1, j_2, m_2) |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle \quad (2.106)$$

$$|j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle = \sum_{J, M} C(j_1, m_1, j_2, m_2; j_1, j_2, J, M) |j_1, j_2, J, M\rangle \quad (2.107)$$

Com que la funció desenvolupada en (2.106) 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 $C = 0$. Comprova-ho abans d'acudir al peu de plana³¹.

³⁰Els 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.

³¹L'aplicació de l'operador $\hat{J}_z$ a tots dos membres de l'equació (2.106) 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 (2.106) 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.

Un raonament similar ens fa concloure que els índexs que corren en el sumatori de l'equació (2.107) són J, M . M ve lligat per la condició $M = m_1 + m_2$. J ve lligat 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 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 (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 d'una i de l'altra base. Comencem per la base de 15 funcions $|j_1, j_2, m_1, m_2 >$:

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

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

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

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 $J = 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1; 6, 5, 4, 3, 2; 5, 4, 3$ que reordenem: $(7, 6(2), 5(3), 4(3), 3(3), 2(2), 1)$. Alternativament jo puc 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 les quals es corresponen amb dos tipus diferents d'acoblaments. 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 dipols magnètics associats (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 dipols. Amb la notació habitual³²:

$$\hat{\mathcal{H}}_{S.O.} = f(r)\hat{\mu}_L\hat{\mu}_S = \xi(r)\hat{L}\hat{S} \quad (2.108)$$

³²Per a més detalls vegeu Alonso-Finn [1] p. 558-559. També Atkins [2] p. 216-217.

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 (2.108) es transforma en:

$$\hat{\mathcal{H}}_{S.O.} = \frac{1}{2}\xi(r) [\widehat{J^2} - \widehat{L^2} - \widehat{S^2}] \quad (2.109)$$

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 per ser, aquest estat, propi de tots els operadors que hi ha en $\hat{\mathcal{H}}_{S.O.}$, equació (2.109):

$$E_{S.O.} = \frac{1}{2} \langle \xi(r) \rangle \hbar^2 [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \quad (2.110)$$

L'equació (2.110) 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 polieletrònics, 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 desdobla ($J = 1/2$), mentre que sí que hi ha desdoblament a l'estat excitat ($J = 3/2, 1/2$). Motiu aquest que 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, mesurant en el mateix punt d'un camp magnètic la força que experimenten diferents càrregues en moviment hom pot concloure que,

$$F = q(v \wedge B). \quad (2.111)$$

Anàlogament, mesurant el cap magnètic que generen càrregues en moviment hom pot concloure que,

$$B = q \frac{v \wedge r}{r^3}. \quad (2.112)$$

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

Interacció camp-dipol

Imaginem dues càrregues oposades inmerses en un camp elèctric en direcció z , com indica la figura 2.1(A). Anomenem V_A i V_B els potencials en les posicions de les càrregues $+q$ i $-q$, respectivament. L'energia potencial les càrregues serà doncs,

$$W = q(V_A - V_B) = q \frac{\Delta V}{a} a \approx q \left(\frac{\partial V}{\partial z} \right) d \cos \theta = -qdE \cos \theta = -\vec{\mu} \vec{E}. \quad (2.113)$$

La mateixa expressió aplica a un moment magnètic en presència d'un camp magnètic: $W = -\vec{\mu} \vec{B}$.

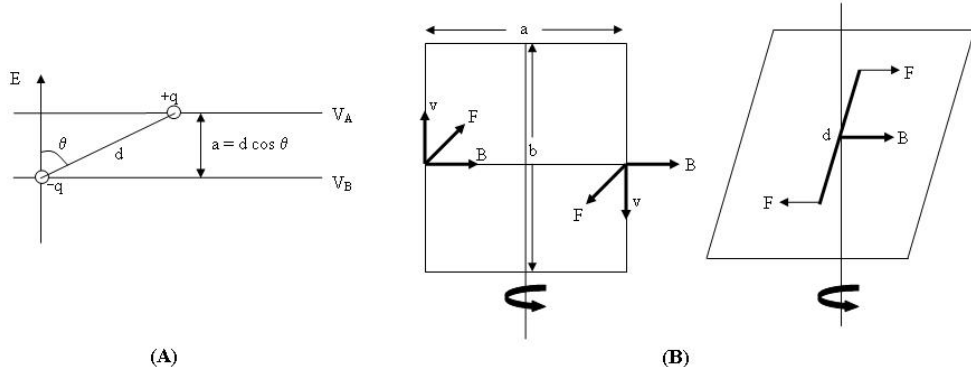


Figura 2.1: (A) Dipol elèctric en un camp elèctric E . (B) Espira i dipol en un camp magnètic perpendicular

Moment magnètic d'una espira

Considerem l'espira de la figura 2.1(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,

$$M = Fa = qvBa = \rho bvBa = (\rho v)(ba)B = iSB, \quad (2.114)$$

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,

$$M = Fd = pBd = (pd)B = \mu B. \quad (2.115)$$

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

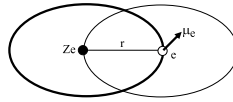


Figura 2.2: Electrón en òrbita circular al voltant del nucli i moviment aparent del nucli vist per l'electró.

Interacció espín-orbital

Considerem un electró 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 2.2) que produeix un camp magnètic en la posició de l'electró,

$$B = Ze \frac{v \wedge r}{r^3} = \frac{Zev}{r^2}, \quad (2.116)$$

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

$$\frac{B}{L} = \frac{Zev}{r^2} \frac{1}{mvr} = \frac{Ze}{mr^3} \rightarrow B = \frac{Ze}{mr^3} L. \quad (2.117)$$

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

$$E_{SOC} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\frac{e}{m} \vec{S} \frac{Ze}{mr^3} \vec{L} = -\frac{Ze^2}{m^2 r^3} \vec{L} \cdot \vec{S}. \quad (2.118)$$

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

$$E_{SOC} = f(r) \vec{L} \cdot \vec{S}. \quad (2.119)$$

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 cos³³:

- 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 (2.3) mostrem aquest moviment en termes de coordenades radial i angulars.

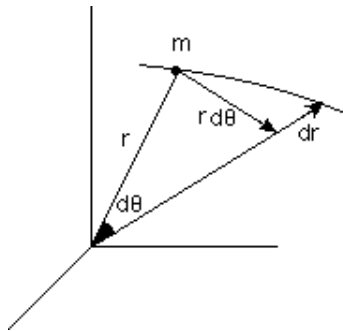


Figura 2.3: Sistema de coordenades radial i angular.

³³Aquest problema està prou detallat a I.N. Levine[9].

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

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

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:

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

Amb la qual cosa l'energia cinètica queda:

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

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:

$$T = \frac{1}{2}m\dot{r}^2 + \frac{L^2}{2I}. \quad (2.120)$$

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

$$V = -\frac{e^2}{r}. \quad (2.121)$$

2.9.1 Hamiltoniana quàntica. Part radial

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

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right). \quad (2.122)$$

Imaginem per un moment que el moment angular L de la partícula siga 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 (2.4)). Des de (2.120) l'energia cinètica clàssica d'aquest problema la podríem escriure simplement: $T = \frac{1}{2}m\dot{r}^2 = \frac{p_r^2}{2m}$.

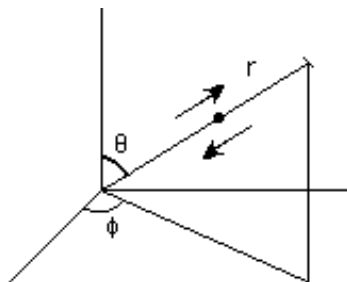


Figura 2.4: Moviment radial pur.

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? Ara comprovarem que **no**³⁴. 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:

$$\nabla^2\Psi(r) = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\Psi(r) \quad (2.123)$$

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

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

³⁴En relació a l'escriptura de l'hamiltonià en coordenades distintes de les cartesianes resulta interessant llegir l'article de H.G. Kjaergaard i O.S. Mortensen[8]. També és recomanable la lectura d'A. Messiah[11] p. 61-62 i 319ss. 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 sota estudi.

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 (2.123) donen lloc a :

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

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

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r}\right). \quad (2.124)$$

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

$$T = \frac{1}{2} m \dot{r}^2 \quad \Rightarrow \quad \hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2I} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r}\right). \quad (2.125)$$

2.9.2 Hamiltoniana quàntica completa en coordenades esfèriques

L'hamiltoniana clàssica completa per a l'àtom d'hidrogen és suma de (2.120) i (2.121):

$$H = \frac{1}{2} m \dot{r}^2 + \frac{L^2}{2I} + V(r) \quad (2.126)$$

Abordem el pas a la mecànica quàntica. Sabem que l'operador associat amb la coordenada cartesiana consisteix a multiplicar per la dita coordenada. 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 $V(r)$. El primer sumand de l'energia cinètica (part radial) l'hem demostrat al final de la subsecció anterior, equació (2.125).

Al segon sumand només li cal substituir el moment angular per la seua expressió en termes de les coordenades angulars (equació (2.87)) i el moment d'inèrcia (el qual conté la variable r^2 , l'operador associat de la qual és multiplicatiu). Escrivim, doncs,

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2I} \left[\left(\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \right) - \frac{\widehat{L^2}(\theta, \phi)}{\hbar^2} \right] + V(r) \quad (2.127)$$

Definim l'operador $\hat{\mathcal{D}} = \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right)$ que permet reescriure (2.127) de manera més compacta:

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2I} \left[\hat{\mathcal{D}}(r) - \frac{\widehat{L^2}(\theta, \phi)}{\hbar^2} \right] + V(r) \quad (2.128)$$

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 (2.128):

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

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:

$$\hat{\mathcal{D}}R(r) + \frac{2I}{\hbar^2} [E - V(r)] R(r) = \gamma R(r) \quad (2.129)$$

$$\widehat{L^2}Y(\theta, \phi) = \gamma \hbar^2 Y(\theta, \phi) \quad (2.130)$$

L'equació (2.130) 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 dona lloc a:

$$\left[\hat{\mathcal{D}} + \frac{2I}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) - \ell(\ell + 1) \right] R(r) = 0 \quad (2.131)$$

L'equació (2.131) 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 que anomenarem n . Escriurem $R_{n,\ell}(r)$.

Respecte dels autovalors, *cal* que (i així succeeix) l'expressió que se'n deriva 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:

$$E_n = -\frac{z^2 e^2}{2a_o} \frac{1}{n^2} \quad (2.132)$$

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 estar present el nombre quàntic ℓ en l'equació (2.131) no hi 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.

La solució de (2.131) mitjançant desenvolupaments en sèries és prou complexa i pot trobar-se detalladament desenvolupada en molts llibres de química quàntica on remetem el lector per a més detalls. La solució via el mètode de la factorització és més senzilla (no trivial) i no sol trobar-se en massa llibres.³⁵

En resum, apareixen tres nombres quàntics. Dos provenen de la naturalesa esfèrica del problema i són simplement els nombres quàntics del moment angular (ℓ i m). El tercer nombre quàntic, n , deriva del moviment radial. L'equació (2.132) ens proporciona les energies permeses. Podran haver-hi, doncs, estats degenerats. Etiquetem les funcions d'ona com $\Psi_{n\ell m}$ i els possibles valors dels

³⁵Per a una primera lectura vegeu Das i Sannigrahi[3]. Per a una descripció exhaustiva vegeu Infeld i Hull[6].

nombres quàntics que hi surten són:

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, \dots \\ \ell &= 0, 1, 2, \dots, n-1 \\ m &= \ell, \ell-1, \ell-2, \dots, 0, -1, \dots, -\ell \end{aligned} \quad (2.133)$$

Anomenem orbitals hidrogenoides a les funcions pròpies. 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 $r^2 R_{n,\ell}^2$ 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 el quadrat de l'orbital 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 tenen 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 major probabilitat 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 molt freqüentment utilitzades 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 siguin més afortunats. Aquests representen línies de probabilitat constant. Girant les siluetes al voltant d'un eix de simetria apropiat poden obtenir-se les superfícies tridimensionals de probabilitat constant³⁶.

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.

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 pla XY i negativa davall. Quan un orbital té aquesta propietat de canviar de signe damunt/davall d'un plànol diem que és antisimètric respecte de la reflexió en l'esmentat plànol.

En provar de fer un dibuix de les altres dues funcions $2p$ se'ns presenta un altre problema: totes dues tenen una part imaginària: $e^{i\phi}$. Totes dues presenten idèntica dependència de θ : $\Theta(\theta) = \sin \theta$. Si representem $|Y_{\ell m}(\theta, \phi)|^2$ obtenim la mateixa representació per a totes dues³⁷, una espècie de "donut" amb un forat puntual enmig. És a dir, les dues funcions

³⁶Cal 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 consulti McDermott i Henderson[10] on es representen els harmònics esfèrics en coordenades cartesianes. De seguida veiem que els grafos resultants no s'assemblen gens a les formes *populares* (esfera, margarida amb dos lòbuls, amb quatre lòbuls, etc.) d'aquestes funcions.

³⁷Noteu que $e^{i\phi}e^{-i\phi} = 1$.

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, el millor és oblidar tot aquest tipus d'interpretacions forçades en les quals volem imaginar clàssicament objectes quàntics, cosa que, necessàriament, no té massa rigor.

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 $2p_z$:

$$p_x = -1/\sqrt{2} [Y_{1,1} - Y_{1,-1}] = A \sin \theta \cos \phi$$

$$p_y = i/\sqrt{2} [Y_{1,1} + Y_{1,-1}] = A \sin \theta \sin \phi$$

on A és un factor de normalització i les funcions $Y_{1,\pm 1}$ vene 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. Motiu aquest que justifica la tria de les seues etiquetes x i y .

Consideracions similars ens fan distingir entre el orbitals complexos no direccionals ($3d_{\pm 1}$, $3d_{\pm 2}$) i els seus *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

- 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 corresponent a l'orbital 1s són, en a.u., $R_{10}(r) = 2e^{-r}$ i $Y_{00} = (2\sqrt{\pi})^{-1}$.

- La part radial d'un orbital 1s hidrogenoide en un àtom de número atòmic Z és la funció 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 ?
- 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 $Y_{00} = (2\sqrt{\pi})^{-1}$.
- Quin és el *punt* més probable en què es trobarà un electró que ocupa un orbital $2p_z$ de l'àtom d'hidrogen ($\Psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} (\frac{Z}{a_o})^5 r e^{-(Zr)/(2a_o)} \cos \theta$). Calculeu també el radi més probable.
- Plantegeu i trobeu les solucions de l'àtom d'hidrògen en un món bidimensional³⁸.

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 forma, no tenim informació (ni ens fa falta) sobre la *fórmula* de $\widehat{S}^2$ i $\hat{S}_z$. Únicament sabem allò que ens fa falta: els únics autovalors possibles de $\hat{S}_z$ per a un electró són $\pm \hbar/2$ i l'únic autovalor possible de $\widehat{S}^2$ és $\frac{1}{2}(\frac{1}{2} + 1)\hbar^2 = \frac{3}{4}\hbar^2$.

³⁸La particularització de l'equació (2.128) en aquest cas consisteix a substituir L per L_z . L'equació resultant és de variables separables. La separació de variables condueix a una equació radial similar a la de la partícula lliure confinada dins d'un disc i una equació angular idèntica a la que trobarem en el moviment sobre un anell. Els autovalors d'energia depenen d'un número quàntic n . Les autofuncions depenen d'aquest n i de m . Aquest segon número quàntic presenta un espectre $m = 0 \pm 1 \pm 2 \dots$. Els estats, excepte el fonamental, són doblement degenerats. Dibuixeu els orbitals que en resulten.

Anomenen $\alpha(\sigma)$ a aquella funció d'espín (l'expressió de la qual ens és desconeixuda, però tampoc ens fa falta conèixer-la) pròpia de $\widehat{S^2}$ i $\hat{S}_z$ amb autovalor de $\hat{S}_z$ positiu, i $\beta(\sigma)$ a la corresponent amb autovalor negatiu.

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 d'ésser 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 *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: $\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1$, $\langle \alpha | \beta \rangle = 0$.

Bibliografia

- [1] Alonso M. and Finn E.J., *Física*, Vol.2, *Campos y Ondas*, Addison-Wesley iberoamericana, Wilmington, Delaware, E.U.A., 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.*, 58:383, 1981.
- [4] Dirac P.A.M., *Principios de Mecánica Cuántica*, Ariel, Barcelona, 1967.
- [5] Harris R. A. i Strauss H.L., Paradoxes from the Uncertainty Principle, *J. Chem. Educat.*, 55:374, 1978.
- [6] Infeld I. i Hull T.E., The factorization method, *Rev. Mod. Phys.*, 23:21, 1951.
- [7] Jordan T. F., *Am. J. Phys.* 69:1082 (2001).
- [8] Kjaergaard H.G. i Mortensen O.S., The quantum mechanical hamiltonian in curvilinear coordinates: A simple derivation, *Am. J. Phys.*, 58:344,1990.
- [9] Levine I.N. *Química Cuántica*, AC, Madrid, 1977.
- [10] McDermott T. i Henderson G., Spherical harmonics in cartesian frame, *J. Chem. Educat.*, 11:915, 1990.
- [11] Messiah A., *Mecánica Cuántica*, Tecnos, Madrid, 1973.
- [12] Johnson Ch. S. i Pedersen L. G., *Problems and solutions in Quantum Chemistry and Physics*, Dover, New York, 1986.
- [13] Pilar F.L., *Elementary Quantum Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 1968.
- [14] 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, la qual 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 atòmiques ¹), de la forma:

¹Les unitats atòmiques són:

- unitat atòmica de massa: la massa en repòs de l'electró $m_e = 9.109354 \cdot 10^{-31}$ Kgr.
- 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, $a_0\hbar/e^2 \approx 2.42 \cdot 10^{-17}$ sec.

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \quad (3.2)$$

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'eq. (3.1) deriva de la presència del terme:

$$\hat{V}(1, 2) = \frac{1}{r_{12}} \quad , \quad (3.3)$$

el qual representa la repulsió mútua interelectrònica. Volem fer notar 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 seues posicions espacials 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 d'ésser 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*:

$$\Psi(\tau_1, \tau_2) = \phi_1(\tau_1) \phi_2(\tau_2). \quad (3.4)$$

el motiu és que 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 les quals, 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 desenrotllada 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 monoelectrònic (3.6) representa un àtom hidrogenoide, àtom del qual coneixem la solució exacta (vegeu cap. 3). 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 *manybody* (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:

$$\epsilon_n^o = -\frac{Z^2 e^2}{2 n^2 a_o} = -\frac{Z^2}{2} \frac{1}{n^2} a.u. \quad (3.8)$$

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. Per tractar-se d'un problema de partícules independents l'energia d'ionització és simplement l'energia orbital canviada de signe: $EI = -\epsilon_1^o(Z - 0.30) = 1.453 \text{ a.u.}$ 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 resollem 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 féiem en no poder calcular el valor d'una magnitud mitjantçant la resolució de la seua equació d'autovalors? Per exemple, què féiem 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'energia³:

$$\begin{aligned}\langle \hat{H} \rangle &= \left\langle \phi_1(r_1)\phi_2(r_2) \left| -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_1(r_1)\phi_2(r_2) \right\rangle \\ &= \epsilon_1^o + \epsilon_2^o + \left\langle \phi_1(r_1)\phi_2(r_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_1(r_1)\phi_2(r_2) \right\rangle\end{aligned}\quad (3.10)$$

La resolució de la integral que inclou el terme $1/r_{12}$ dona lloc ⁴: $\langle \hat{\mathcal{H}} \rangle = -Z^2 + \frac{5}{8}Z = -2.75 \text{ a.u.}$ 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) dona lloc a un resultat més interessant encara que la 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 l'energia 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*:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < \dots \quad (3.11)$$

Cal aclarir que l'equació (3.11) **no** ha d'ésser interpretada com una ordenació d'energies orbitals. Serveix, e.g., 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 $4s$ (!).

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 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$

³Com $\hat{\mathcal{H}}$ 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.

$3p^6 4s 3d^{10}$ en lloc de l'esperada $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9 \dots$. Presentem tot seguit un mètode alternatiu que, tot utilitzant els avantatges del model de partícules independents, té en consideració, d'una manera sistemàtica, el terme de repulsió a l'hora d'obtenir els orbitals.

3.4 El model autoconsistent SCF de Hartree

En essència, el mètode de Hartree pretén obtenir una solució de l'hamiltonià polieletrònic (la solució exacta del qual és inassolible) sense rebutjar, però, el terme de repulsió en el procés d'obtenció de la funció d'ona⁵. Sense detriment de generalitat, presentarem tot seguit aquest mètode aplicant-lo al cas senzill de l'àtom d'heli, exemple que estem utilitzant com a base de raonament des del començament de capítol.

Atès que l'equació (3.1) no és *exactament* certa si la funció d'ona té la forma de producte d'orbitals⁶ i que, no obstant això, volem *aproximar* la nostra funció d'ona d'aquesta manera, substituïrem en (3.1) el signe d'igualtat pel signe d'aproximadament igual. És a dir, afirmem que és possible trobar un conjunt d'orbitals ϕ_1 i ϕ_2 de manera que, almenys:

$$\left(\hat{h}(r_1) + \hat{h}(r_2) + \hat{V}(r_1, r_2) \right) \phi_1(r_1) \phi_2(r_2) \approx E \phi_1(r_1) \phi_2(r_2) \quad (3.12)$$

on $\hat{V}(r_1, r_2)$ està definit en (3.3) i $\hat{h}(r_i)$ en (3.6). E és l'energia *exacta* del sistema i $\phi_1(r_1)$, $\phi_2(r_2)$ són un parell d'orbitals ortonormals que permeten escriure la igualtat *aproximada* (3.12).

Multipliquem (3.12) per $\phi_2^*(r_2)$ i integrem sobre les coordenades espacials

⁵Recordem que la contribució del terme de repulsió és crítica per aconseguir qualsevol resultat mitjanament raonable.

⁶Si l'hamiltonià no conté variables d'espín, la funció d'ona pot factoritzar-se com un producte espín-espacial, $\Psi = \Phi(r_1, r_2) \cdot \eta(\sigma_1, \sigma_2)$. Com η no té cap influència sobre el valor de les energies, ometem l'explicitació de les variables d'espín, per motius de simplicitat expositiva.

de l'electró 2. Fent ús de la notació de Dirac escrivim⁷ que:

$$\begin{aligned} & \langle \phi_2(r_2) | \phi_2(r_2) \rangle \hat{h}(r_1) | \phi_1(r_1) \rangle + \langle \phi_2(r_2) | \hat{h}(r_2) | \phi_2(r_2) \rangle | \phi_1(r_1) \rangle + \\ & \langle \phi_2(r_2) | \hat{V}(r_1, r_2) | \phi_2(r_2) \rangle | \phi_1(r_1) \rangle = \langle \phi_2(r_2) | \phi_2(r_2) \rangle E | \phi_1(r_1) \rangle \end{aligned} \quad (3.13)$$

Definim l'operador de Coulomb $\hat{J}_2(r_1)$:

$$\hat{J}_2(r_1) = \langle \phi_2(r_2) | \hat{V}(r_1, r_2) | \phi_2(r_2) \rangle = \int \frac{|\phi_2(r_2)|^2}{r_{12}} dr_2 \quad (3.14)$$

Adonem-nos que la integració afecta únicament les coordenades de l'electró 2. Per aquest motiu, $\hat{J}_2(r_1)$ és una funció de les coordenades de l'electró 1. Aquest operador representa el potencial elèctric coulombic mitjà que, en la posició r_1 , causa la presència de l'electró 2 distribuït per tot l'espai segons una densitat estàtica de càrrega determinada per la funció $|\phi_2(r_2)|^2$.

Anomenem:

$$h_{ii} = \langle \phi_i(r_i) | \hat{h}(r_i) | \phi_i(r_i) \rangle \quad (3.15)$$

Amb aquesta nomenclatura, i la condició d'ortonormalitat dels orbitals, reescriuim l'equació (3.13) de la forma:

$$\left(\hat{h}(r_1) + \hat{J}_2(r_1) \right) | \phi_1(r_1) \rangle \approx (E - h_{22}) | \phi_1(r_1) \rangle \quad (3.16)$$

Anomenem, finalment,

$$\hat{h}^{eff}(r_1) = \hat{h}(r_1) + \hat{J}_2(r_1) \quad (3.17)$$

Aquest operador efectiu monoelectrònic tindrà, per la seua banda, un conjunt de funcions pròpies i de valors propis. Escrivim:

$$\hat{h}^{eff}(r_1) | \phi_i(r_1) \rangle = \epsilon_i | \phi_i(r_1) \rangle \quad (3.18)$$

⁷Vull cridar l'atenció sobre el fet que ací no es pretén fer cap demostració rigorosa del mètode Hartree. Aquesta demostració la farem més endavant, després d'introduir el principi variacional. Ara vull mostrar idees intuïtives que ens ajuden a proposar mètodes aproximats. De fet, el pas matemàtic que realitzarem per arribar a l'equació (3.13) no és un pas rigorós. Per tal d'evidenciar la seua falta de rigor en posaré un exemple. L'afirmació que 10^{-3} és aproximadament el mateix que 10^{-5} , no vol dir que $10^{-3} 10^{20} = 10^{17}$ siga aproximadament igual a $10^{-5} 10^{20} = 10^{15}$.

Podem provar a substituir (3.18) (amb $i = 1$) en (3.16)⁸. Aleshores:

$$(E - h_{22} - \epsilon_1) |\phi_1(r_1)\rangle \approx 0, \quad (3.19)$$

és a dir,

$$E \approx \epsilon_1 + h_{22}. \quad (3.20)$$

Ara, des de (3.14), (3.17) i (3.18) podem calcular ϵ_1

$$\epsilon_1 = \langle \phi_1(r_1) | \hat{h}^{eff}(r_1) | \phi_1(r_1) \rangle = h_{11} + \langle \hat{V}(r_1, r_2) \rangle \quad (3.21)$$

que portat a (3.20) ens permet escriure:

$$E \approx h_{11} + h_{22} + \langle \hat{V}(r_1, r_2) \rangle. \quad (3.22)$$

Si ens adonem, (3.22) i (3.10) són idèntiques, excepte per una cosa. L'equació (3.10) aproxima el valor de l'energia exacta mitjançant el valor esperat de l'hamiltonià polielectrònic en una funció producte d'orbitals que són funció pròpia de l'operador hamiltonià monoelectrònic (3.6). En (3.22), els orbitals són funció pròpia de l'hamiltonià monoelectrònic efectiu (3.17).

Com que tot el que hem fet per a l'electró 1 ho podem fer per a l'electró 2, podem definir ϵ_2 amb una equació anàloga a (3.21) i reescriure (3.22) de la forma:

$$E \approx \epsilon_1 + \epsilon_2 - \langle \hat{V}(r_1, r_2) \rangle. \quad (3.23)$$

Per motius de simplicitat, en l'exposició anterior hem estalviat, intencionadament, fer cap referència a un detall important: la resolució de l'equació d'autovalors (3.18). La primera qüestió que sorgeix és al voltant de l'expressió de $\hat{h}^{eff}(r_1)$. Les equacions (3.17) i (3.14) ens evidencien que cal conèixer $\phi_2(r_2)$ abans d'intentar resoldre (3.18). Però no sabem quina és l'expressió de $\phi_2(r_2)$. Aleshores, triem *arbitràriament* una funció $\phi_2^o(r_2)$ (una bona tria inicial seria

⁸Vull fer notar la *feblesa* de rigor en aquest pas matemàtic. No tenim cap evidència que ens indique que aquell orbital $\phi_1(r_1)$ que possibilitava l'escriptura de l'equació (3.12) haja de ser autovector de $\hat{h}^{eff}(r_1)$. Tampoc tenim cap evidència en sentit contrari. Assumim el pas matemàtic com una segona conjectura *raonable* a contrastar sobre la base del bon comportament del mètode proposat. Vull afegir que aquesta manera de treballar no és estranya a la investigació teòrica (que fou la hipòtesi de Planck sinó una conjectura?). Tinc consciència del *malestar* que ocasiona la lectura de desenvolupaments matemàtics com aquest. Per això, més endavant, reobtindrem els mateixos resultats per un camí purament lògico-deductiu. Tampoc hem d'*ocultar* la realitat més intuïtiva que no purament lògico-deductiva de la investigació teòrica i metodològica.

un autovector de (3.6)). Amb $\phi_2^o(r_2)$ construïm $\hat{J}_2^o(r_1)$ i $\hat{h}^{eff(o)}(r_1)$. Resolem l'equació de valors propis de $\hat{h}^{eff(o)}(r_1)$ i trobem $\phi_1^1(r_1)$. Funció que utilitzem per a construir $\hat{J}_1^1(r_2)$ i $\hat{h}^{eff(1)}(r_2)$, l'autovector del qual anomenem $\phi_2^1(r_2)$. Amb ell construïm $\hat{J}_2^1(r_1)$ i $\hat{h}^{eff(1)}(r_1)$ que permet trobar $\phi_1^2(r_1)$... aquest procés iteratiu finalitza quan les diferències entre dos cicles consecutius és menor que una certa quantitat η preestablerta (*autoconsistència*).

3.4.1 Imatges físiques al mètode de Hartree

Si repassem allò que hem discutit del mètode de Hartree, ens adonem que l'esmentat mètode consisteix essencialment en dos punts:

1. Aproximar el valor exacte de l'energia polieletrònica assignant-li el valor mitjà de l'hamiltonià exacte amb una funció d'ona aproximada. Aquesta funció d'ona és un producte d'orbitals.
2. Obtenir els orbitals a partir de l'equació (3.18), amb un procés iteratiu i autoconsistent (SCF).

Què representa $\hat{h}^{eff}(r_i)$? Amb (3.17) i (3.14) podem concloure que l'esmentat hamiltonià monoelectrònic efectiu representa un electró que es mou en el camp de potencial *estàtic* mitjà creat per la resta del sistema. Per mitjà entenem que substituïm les interaccions interelectròniques instantànies reals per valors mitjans d'aquestes interaccions (en cada punt de l'espai) causades per les distribucions estàtiques de càrrega dels altres electrons sobre l'electró i considerat.

Vull finalitzar aquesta subsecció indicant que hi ha una bona concordança entre el valor de les *energies orbitals* ϵ_i , és a dir, els autovalors de $\hat{h}^{eff}(r_i)$, i els valors de potencials d'ionització. El potencial d'ionització és la diferència d'energia entre l'àtom (heli al nostre cas) i l'ió corresponent (He^+ en l'exemple considerat). L'ió He^+ és monoelectrònic amb energia h_{11} . L'energia de l'àtom podem calcular-la des de (3.20). La diferència de les dues energies és, precisament, $-\epsilon_1$.

3.4.2 El mètode SCF de Hartree-Fock

Al capítol següent introduïrem del principi de Pauli i la necessitat de descriure els sistemes d'electrons mitjançant funcions antisimètriques. Veurem que l'espín és el motiu de fons. Per això l'explicitarem d'ara en avant: usarem espinorbitals $\phi(\tau_i)$ en lloc d'orbitals $\phi(r_i)$.

Diem que una funció és antisimètrica si en intercanviar les coordenades de dos electrons, la funció canvia de signe. Per exemple, la funció:

$$\Psi(\tau_1, \tau_2) = (\phi_1(\tau_1) \phi_2(\tau_2) - \phi_1(\tau_2) \phi_2(\tau_1)) / \sqrt{2} \quad (3.24)$$

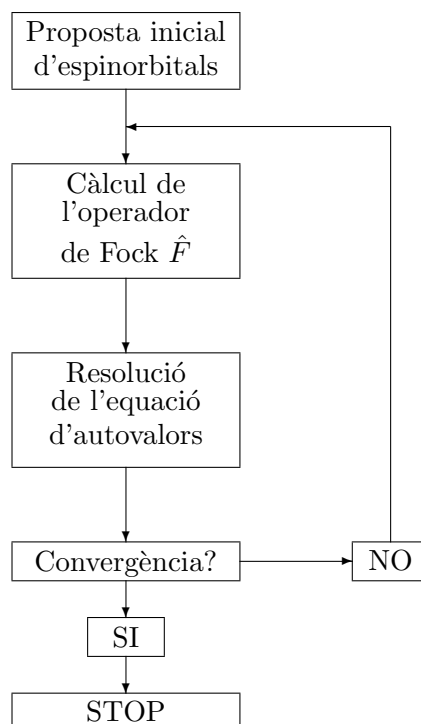
és antisimètrica. Una manera sistemàtica d'obtenir la part antisimètrica d'un producte d'orbitals (producte Hartree), consisteix a construir els anomenats *determinants de Slater*. Per exemple, la part antisimètrica $\hat{A}$ de $\phi_1(\tau_1) \phi_2(\tau_2) \phi_3(\tau_3)$ és el determinant:

$$\hat{A}[\phi_1(\tau_1) \phi_2(\tau_2) \phi_3(\tau_3)] = \begin{vmatrix} \phi_1(\tau_1) & \phi_1(\tau_2) & \phi_1(\tau_3) \\ \phi_2(\tau_1) & \phi_2(\tau_2) & \phi_2(\tau_3) \\ \phi_3(\tau_1) & \phi_3(\tau_2) & \phi_3(\tau_3) \end{vmatrix}. \quad (3.25)$$

Les propietats de la funció determinant assegura que qualsevol canvi $\tau_i \leftrightarrow \tau_j$ únicament altera el signe del determinant⁹. Si, com és habitual, el determinant de Slater conté espinorbitals ortonormals, i nosaltres volem que la funció polieletrònica 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 és com el mètode de Hartree, però en lloc d'utilitzar productes Hartree d'orbitals utilitza productes antisimètrics d'espinorbitals. I, de manera similar a com definíem un operador efectiu monoelectrònic en el mètode de Hartree, també en el mètode de Hartree-Fock el procés autoconsistent ens porta a definir, a partir d'uns espinorbitals de partida, un operador efectiu monoelectrònic que anomenem operador de Fock. La resolució de la seua equació d'autovalors ens genera uns nous espinorbitals amb els quals tornem a construir l'operador de Fock, repetint el procés fins autoconsistència, tal com mostrem en el diagrama de flux:

⁹El marc natural per estudiar les funcions d'ona amb simetries permutacionals (l'antisimetria per transposició de coordenades és una d'aquestes simetries) és la teoria de les representacions lineals del grup simètric o grup de permutacions. D'açò es fa un estudi en l'assignatura (optativa) *Teoria de grups de simetria*. Al nostre curs en farem una breu referència; la imprescindible per a tenir certa operatòria mínima.



La diferència essencial entre el mètode de Hartree i Hartree-Fock radica en el tractament de la correlació dels moviments electrònics. Mentre que el mètode de Hartree no posa cap restricció al moviment electrònic, l'ús de funcions antisimètriques en el mètode de Hartree-Fock impossibilita que dos electrons amb el mateix valor d'espín puguin ocupar la mateixa posició de l'espai. Si τ_i representa les coordenades espinespaciales de cada electró, ocupar la mateixa posició espacial amb el mateix espín vol dir $\tau_1 = \tau_2$. L'equació (3.24) ens diu que $\Psi(\tau_1, \tau_2) = 0$. En altres paraules, cada electró està envoltat d'una petita regió inaccessible per a qualsevol altre electró que tinga el mateix espín (*forat de Fermi*). Val la pena indicar per finalitzar que, de vegades, el mètode de Hartree dóna millors resultats que el mètode de Hartree-Fock. Fet que deriva de la idèntica i equilibrada descripció *dolenta* de la interacció entre electrons amb el mateix i amb distint espín que realitza el mètode de Hartree. Hi ha cancel·lacions fortuïtes que no poden ocórrer en el mètode de Hartree-Fock perquè tracta de manera distinta les interaccions entre electrons amb el mateix espín i electrons amb spin oposat¹⁰.

¹⁰El mètode de Hartree-Fock proporciona uns resultats extraordinàriament concordants

3.5 Mètodes variacional i pertorbacional

A principi de 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 de capítol presentem les característiques essencials de dos metodologies generals d'obtenció de solucions aproximades. La majoria 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 d'amillorar qualsevol de les solucions que proporcionen. El preu que cal *pagar* és un augment del temps de càlcul. Teòricament, utilitzant aquests mètodes, és 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 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 moderns ordinadors, el segon motiu és el que, generalment, determina el punt final d'un càlcul.

amb l'experimentació en innumerables casos. De fet, és el mètode que ha estructurat la química moderna. En general, amb la utilització d'hamiltonians efectius s'obtenen resultats fins i tot sorprenentment bons. Açò no és casualitat, a l'apèndix J justifiquem perquè aquests hamiltonians poden resultar, de vegades, tan exitosos.

3.6 El mètode variacional

3.6.1 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;*

$$\xi = \frac{\langle \Phi | \hat{\mathcal{H}} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \geq E_o \quad (3.26)$$

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 $\hat{\mathcal{H}}$:

$$\begin{array}{ccccccc} \Psi_o & & \Psi_1 & & \Psi_2 & & \dots \\ E_o & \leq & E_1 & \leq & E_2 & \leq & \dots \end{array} \quad (3.27)$$

La funció aproximada Φ , que assumim normalitzada, compleix les condicions de contorn i pot, doncs, ser expandida en termes del conjunt complet $\{\Psi_i\}$:

$$\Phi = \sum_i c_i \Psi_i \quad (3.28)$$

Calculem $\langle \hat{\mathcal{H}} \rangle$:

$$\langle \Phi | \hat{\mathcal{H}} | \Phi \rangle = \sum_{ij} c_i^* c_j \langle \Psi_i | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_j \rangle = \sum_i |c_i|^2 E_i \geq \left(\sum_i |c_i|^2 \right) E_o = E_o \quad (3.29)$$

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 (3.26). 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 (3.26).

El principi variacional (3.26) 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.

3.6.2 Estats excitats

Teorema: Si Φ és ortogonal a la funció d'ona **exacta** Ψ_o de l'estat fonamental, però excepte això i que siga físicament acceptable¹¹, Φ és totalment arbitrària, aleshores,

$$\xi = \frac{\langle \Phi | \hat{\mathcal{H}} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \geq E_1 \quad (3.30)$$

on E_1 és l'energia *exacta* del primer estat excitat.

La demostració d'aquest teorema, la qual segueix les mateixes pautes que la demostració de (3.26), es deixa com 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 (3.26). 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 (3.26) no sols aplica a l'estat fonamental, aplica a l'estat més baix de cada *simetria*¹².

Exercicis

1. Assumiu la funció aproximada de l'estat fonamental de l'àtom d'hidrogen $\Phi = e^{-kr}$. Calculeu el valor òptim de k . (Ajuda: utilitzeu l'operador energia cinètica en coordenades esfèriques. En particular, basta considerar la part radial, $\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right)$. Calculeu el valor de k que fa mínim $\langle \Phi | \hat{\mathcal{H}} | \Phi \rangle$ per derivació respecte de k i igualació a zero).
Sol. $k = m/\hbar^2$.

¹¹És a dir, que compleix les condicions de contorn, és contínua, derivable, etc.

¹²Imaginem que un hamiltonià té dos tipus de funcions pròpies: parelles ($x^2, x^4 \dots$ són exemples de funcions parelles) i imparelles ($x, x^3 \dots$ són exemples de funcions imparelles). El producte de qualsevol funció parella per qualsevol funció imparella és una funció imparella. La integració a tot l'espai d'una funció imparella és zero. Ara imaginem que l'estat fonamental és parella i que estem interessats a aproximar l'estat imparella d'energia més baixa. Qualsevol funció imparella 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 (3.26) i (3.30) equivalents en la pràctica. En altres paraules, podem utilitzar (3.26), sense més restriccions, a l'hora de trobar aproximacions a l'estat d'energia més baixa de cada simetria.

3.6.3 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 independents¹³:

$$\Phi = \sum_{i=1}^N c_i \phi_i \quad (3.31)$$

Escrivim el valor mitjà de l'hamiltonià:

$$E_o \leq \frac{\sum_{ij} c_i^* c_j \langle \phi_i | \hat{\mathcal{H}} | \phi_j \rangle}{\sum_{ij} c_i^* c_j \langle \phi_i | \phi_j \rangle} = \xi \quad (3.32)$$

Per tal de presentar una formulació general, permetem que les funcions de base no siguen ortogonals. Anomenem S_{ij} al seu producte escalar, $S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle$. Anomenem H_{ij} a la integral $\langle \phi_i | \hat{\mathcal{H}} | \phi_j \rangle$. Calculem els valors dels coeficients que fan ξ mínim:

$$\frac{\partial \xi}{\partial c_k^*} = \frac{\sum_j \{c_j H_{kj} - c_j S_{kj} \xi\}}{\sum_{ij} c_i^* c_j S_{ij}} = 0, \quad \forall k \quad (3.33)$$

$$\sum_j c_j (H_{kj} - \xi S_{kj}) = 0, \quad \forall k \quad (3.34)$$

Aleshores,

$$\mathbf{H}\mathbf{C} = \xi \mathbf{S}\mathbf{C} \quad (3.35)$$

$$\det|\mathbf{H} - \xi \mathbf{S}| = 0 \quad (3.36)$$

Vull remarcar que l'equació (3.35) a què hem arribat (o, el que és equivalent, l'equació (3.36)) no és altra cosa que la representació matricial de l'equació de valors propis de l'hamiltonià. A la subsecció següent retrobarem l'equació (3.35) des d'un punt de vista (no variacional) completament distint.

¹³Crec 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 finitodimensionals de funcions

En general, un operador diferencial $\hat{\mathcal{H}}$ presenta una col·lecció infinita de funcions pròpies. Tractar col·lectius infinits escapa a les possibilitats del més potent ordinador imaginable. Per una altra banda, sabem que no podem obtenir solucions exactes dels hamiltonians polielectrònics i que, aleshores, cerquem solucions aproximades. *Les solucions aproximades de l'hamiltonià exacte les cerquem com les solucions exactes d'un hamiltonià aproximat.* La química quàntica tria, com 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 és triat tractant *d'aproximar*, en la mesura del possible, l'espai que generarien les autofuncions exactes amb 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:

$$\mathbf{H}_{ij} = \langle \phi_i | \hat{\mathcal{H}} | \phi_j \rangle. \quad (3.37)$$

Com $\hat{\mathcal{H}}$ és hermític, $\mathbf{H}$ és una matriu hermítica. Sabem que totes les matrius hermítiques són diagonalitzables i per obtenir el autovalor i autovectors aproximats de $\hat{\mathcal{H}}$ procedirem a trobar els autovalors i autovectors exactes de la matriu $\mathbf{H}$. Com la base utilitzada no és ortogonal, l'equació matricial d'autovalors ha d'incloure la mètrica:

$$\mathbf{H} \mathbf{C} = E \mathbf{S} \mathbf{C}. \quad (3.38)$$

Aquest resultat és idèntic a (3.35), 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 estén 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 finitdimensional 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, si allarguem la base amb una altra funció que no siga combinació lineal de les anteriors, trobarem n autovalors E_i^n . Doncs be, 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

$$E_i^n < E_i^{(n-1)} < E_{i+1}^n. \quad (3.39)$$

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 a visualitzar com es distribueixen els autovalors a mesura que fem créixer la base:

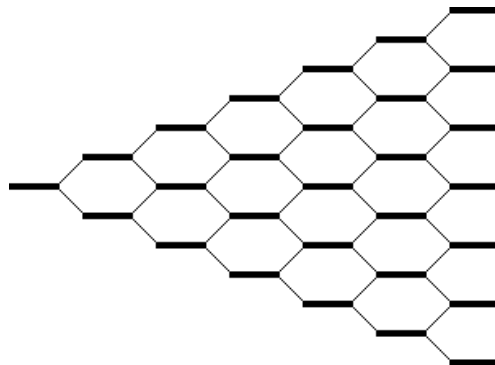


Figura 3.1: Interpretació gràfica del teorema de McDonald.

Exercicis

1. Utilitzeu el mètode de multiplicadors indeterminats de Lagrange per deduir el mètode de les variacions lineals. Amb aquesta finalitat considereu la funció (3.31) i calculeu $\xi = \langle \Phi | \hat{\mathcal{H}} | \Phi \rangle$ sota la restricció $\langle \Phi | \Phi \rangle = 1$. És a dir construïu el funcional $F = \langle \Phi | \hat{\mathcal{H}} | \Phi \rangle - \lambda(\langle \Phi | \Phi \rangle - 1)$. Substituïu Φ

segons indica l'equació (3.31) 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 (3.35).

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 $\langle \Phi | \Phi \rangle$, substituïu i agrupeu els termes per a cada i .

3.7 Aplicacions del mètode variacional

3.7.1 El mètode SCF de Hartree-Fock

Mostrarem que el mètode de Hartree-Fock (com també passa amb el mètode de Hartree) pot derivar-se *variacionalment*. En particular, que pot derivar-se minimitzant el valor mitjà de l'energia, si aquest valor mitjà està calculat amb una funció aproximada tipus determinant de Slater. Ho mostrarem en el cas particular de l'àtom d'heli.

Calculem el valor mitjà de l'energia de l'àtom d'heli amb una funció aproximada tipus determinant de Slater d'espínorbitals:

$$\begin{aligned}
 \xi = \langle E \rangle &= \langle \phi_1(\tau_1) | \hat{h}(r_1) | \phi_1(\tau_1) \rangle \\
 &+ \langle \phi_2(\tau_2) | \hat{h}(r_2) | \phi_2(\tau_2) \rangle \\
 &+ \langle \phi_1(\tau_1) \phi_2(\tau_2) | \hat{V}(r_1, r_2) | \phi_1(\tau_1) \phi_2(\tau_2) \rangle \\
 &- \langle \phi_1(\tau_1) \phi_2(\tau_2) | \hat{V}(r_1, r_2) | \phi_2(\tau_1) \phi_1(\tau_2) \rangle
 \end{aligned} \tag{3.40}$$

La notació empleada és la usual, $|\phi_1(\tau_1)\rangle$ representa un espinorbital, $\langle \phi_1(\tau_1)|\hat{h}(r_1)|\phi_1(\tau_1)\rangle$ una integral monoelectrònica, mentre que les dues integrals últimes són bielectròniques.

Imaginem que (ϕ_1, ϕ_2) són els espinorbitals ortonormals que minimitzen $\langle E \rangle$. Aleshores, qualsevol canvi infinitesimal $\delta\xi$ per canvi d'un espinorbital ha de comportar $\delta\xi = 0$. L'única restricció que hem d'imposar (atesa la hipòtesi implícita d'ortonormalització) és que el canvi de l'espinorbital siga tal que garantisca l'ortonormalitat de la funció d'ona polielectrònica.

Si qualsevol canvi infinitesimal ha d'implicar $\delta\xi = 0$, açò serà cert, en particular, quan considerem el cas particular que $\phi_1^* \rightarrow \phi_1^* + \delta\phi_1^*$, mentre ϕ_2 queda fix.

Per tal de garantir l'ortonormalitat del determinant de Slater assumim que:

$$\delta\phi_1^* = \eta\phi_r^* \quad (3.41)$$

on ϕ_r és un espinorbital ortogonal a ϕ_1 i ϕ_2 , i on η és un infinitèsim. Deixem com exercici per al lector que comproue que la norma del determinant de Slater,

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} \phi_1(\tau_1) & \phi_1(\tau_2) \\ \phi_2(\tau_1) & \phi_2(\tau_2) \end{bmatrix}$$

no canvia en efectuar el canvi $\phi_1 \rightarrow \phi_1 + \eta\phi_r$ sempre que $\langle \phi_1|\phi_r \rangle = \langle \phi_2|\phi_r \rangle = 0$.

Aplicant la variació infinitesimal (3.41) a (3.40) tenim que:

$$\begin{aligned} \delta\xi &= \xi(\phi_1 + \delta\phi_1, \phi_2) - \xi(\phi_1, \phi_2) = 0 \\ &= \eta[\langle \phi_r|\hat{h}|\phi_1 \rangle + \langle \phi_r\phi_2|\hat{V}|\phi_1\phi_2 \rangle - \langle \phi_r\phi_2|\hat{V}|\phi_2\phi_1 \rangle] \end{aligned} \quad (3.42)$$

És a dir, el claudator val zero. Podem reescriure (3.42) de la forma:

$$\langle \phi_r|[\hat{h} + \hat{J}_2 - \hat{K}_2]|\phi_1 \rangle = 0 \quad (3.43)$$

si anomenem,

$$\langle \phi_r|\hat{J}_2|\phi_1 \rangle = \int \frac{\phi_r^*(\tau_1)\phi_1(\tau_1)|\phi_2(\tau_2)|^2}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \quad (3.44)$$

$$\langle \phi_r|\hat{K}_2|\phi_1 \rangle = \int \frac{\phi_r^*(\tau_1)\phi_2^*(\tau_2)\phi_2(\tau_1)\phi_1(\tau_2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \quad (3.45)$$

Finalment, la identitat $\langle \phi_r | \hat{J}_1 | \phi_1 \rangle = \langle \phi_r | \hat{K}_1 | \phi_1 \rangle$ permetet escriure:

$$\langle \phi_r | [\hat{h} + \hat{J}_1 + \hat{J}_2 - \hat{K}_1 - \hat{K}_2] | \phi_1 \rangle \equiv \langle \phi_r | \hat{F} | \phi_1 \rangle = 0, \quad (3.46)$$

on anomenem operador de Fock $\hat{F}$ a $[\hat{h} + \hat{J}_1 + \hat{J}_2 - \hat{K}_1 - \hat{K}_2]$.

Si en lloc d'un canvi $\phi_1 \rightarrow \phi_1 + \delta\phi_1$, haguéssim fet un canvi $\phi_2 \rightarrow \phi_2 + \delta\phi_2$, l'equació assolida hagués sigut com (3.46) però substituint ϕ_1 per ϕ_2 . Aleshores, l'aplicació del principi variacional mena el següent resultat general:

$$\langle \phi_r | \hat{F} | \phi_i \rangle = 0 \quad (3.47)$$

on ϕ_i representa un espinorbital que forma part del determinant de Slater que aproxima la funció d'ona (espinorbital *ocupat*) i ϕ_r representa un espinorbital que no forma part del determinant (espinorbital *virtual*), $\hat{F}$ és l'operador de Fock,

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_{i=1}^{occ.} (\hat{J}_i - \hat{K}_i).$$

El resultat (3.47) vol dir que la matriu de Fock queda bloquejada:

occ.	$\emptyset$
$\emptyset$	vir.

Com que els espinorbitals ϕ_r no intervenen en el càlcul de l'energia sempre podem triar-los de manera que $\langle \phi_r | \hat{F} | \phi_{r'} \rangle = \mathbf{F}_{rr'} \delta_{rr'}$.

A l'exercici de final de subsecció, demostrem, finalment, que una transformació de la base d'espinorbitals ocupats que dóna lloc a una altra base també ortonormal, no canvia el determinant de Slater (funció aproximada polieletrònica) que els conté *tots*.

Aleshores la condició (3.47) equival a afirmar que els espinorbitals *variacionals* són aquells que diagonalitzen l'operador de Fock, és a dir aquells que compleixen l'equació (de Hartree-Fock):

$$\hat{F} \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad \forall i. \quad (3.48)$$

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 els espinorbitals són reals (la generalització a espinorbitals complexos 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 conproveu 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, com succeix 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 dels espinorbitals ocupats. (Per al cas d'espinorbitals complexos la invariància és sota transformacions unitàries de la base dels espinorbitals ocupats).

3.7.2 El mètode Hückel

Al capítol 7, 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 i en relació al 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 monoelectrònic efectiu $\hat{h}^{eff}$ ¹⁴. 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 monoelectròniques. Aquest espai està generat per un conjunt de funcions ortogonals, tantes com nuclis pesants¹⁵ 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'hamiltonia efectiu, aleshores *aproximem* els elements de matriu $\mathbf{h}_{ij}$ d'aquest operador fent ús de paràmetres empírics que seran ajustats 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 adonem de seguida que $\mathbf{h}$ no és diagonal. Hem demostrat en les subseccions 5.2.4 i 5.2.5 que les millors aproximacions variacionals que podem obtenir des de $\mathbf{h}$ vénen donades pels 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 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).

Vegem un exemple d'aplicació del mètode Hückel: la molècula d'etilè, $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$. 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 $\mathbf{h}$:

$$\mathbf{h}\mathbf{C} = \xi\mathbf{C} \quad (3.49)$$

Noteu que en (3.49) no incloem la mètrica $\mathbf{S}$ perquè el mètode Hückel assumeix l'ortonormalitat dels orbitals de base.

¹⁴Val la pena remarcar la semblança entre els fonaments físics d'aquest mètode i els del mètode de Hartree.

¹⁵Entenem per àtom pesant, qualsevol àtom excepte el d'hidrogen.

Resoldre (3.49) vol dir igualar a zero el determinant:

$$\begin{bmatrix} \alpha - \xi & \beta \\ \beta & \alpha - \xi \end{bmatrix} = 0 \quad (3.50)$$

Des de (3.50), 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 (3.49) ens permet obtenir els autovectors associats, que resulten ser: $\psi_{\pm} = (\phi_1 \pm \phi_2)\sqrt{2}$. L'orbital 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 buit¹⁶. L'energia π -electrònica és, doncs, $E_{\pi} = 2\alpha + 2\beta$.

Exercicis

Calculeu MOs i energies:

1. del radical al·lil, CH_2CHCH_2 .
2. del butadiè.
3. del benzè

3.8 Teoria de pertorbacions independents del temps

3.8.1 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 $\hat{\mathcal{H}}^o$ ($\hat{\mathcal{H}}^o \gg \hat{\mathcal{H}}'$). La present subsecció està dedicada a l'obtenció de 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 de generats.

Amb aquesta finalitat escrivim el següent hamiltonià, que fem dependre d'un paràmetre λ :

$$\hat{\mathcal{H}}(\lambda) = \hat{\mathcal{H}}_o + \lambda \hat{\mathcal{H}}' \quad (3.51)$$

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 $\hat{\mathcal{H}}(\lambda = 1) = \hat{\mathcal{H}}_o + \hat{\mathcal{H}}'$.

¹⁶Cal dir que els paràmetres α i β són negatius.

Els autovalors i autofuncions de $\hat{\mathcal{H}}(\lambda)$ seran també, doncs, funcions de λ . Escrivim l'equació de valors propis d'aquest operador:

$$(\hat{\mathcal{H}}_o + \lambda \hat{\mathcal{H}}') \Psi(\lambda) = E(\lambda) \Psi(\lambda) \quad (3.52)$$

Desenvolupem $E_n(\lambda)$ i $\Psi_n(\lambda)$ en sèrie polinòmica (Taylor) al voltant de $\lambda = 0$:

$$E_n(\lambda) = E_n(\lambda = 0) + \left(\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} \right) \lambda + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E_n}{\partial \lambda^2} \right) \lambda^2 + \dots \quad (3.53)$$

$$\Psi_n(\lambda) = \Psi_n(\lambda = 0) + \left(\frac{\partial \Psi_n}{\partial \lambda} \right) \lambda + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \Psi_n}{\partial \lambda^2} \right) \lambda^2 + \dots \quad (3.54)$$

Reescrivim (3.53) i (3.54) amb una nova notació:

$$E_n(\lambda) = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \quad (3.55)$$

$$\Psi_n(\lambda) = \Psi_n^{(0)} + \lambda \Psi_n^{(1)} + \lambda^2 \Psi_n^{(2)} + \dots \quad (3.56)$$

Substituïm (3.55) i (3.56) en (3.52). 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 λ és arbitrari, cal que cada terme que multiplique λ^p ha d'ésser individualment igual a zero. De la potència zero, λ^0 , retrobem l'equació de valors propis del sistema no pertorbat:

$$\hat{\mathcal{H}}_o \Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \Psi_n^{(0)} \quad (3.58)$$

Considerem el terme λ^1 :

$$\hat{\mathcal{H}}_o \Psi_n^{(1)} - E_n^{(0)} \Psi_n^{(1)} = E_n^{(1)} \Psi_n^{(0)} - \hat{\mathcal{H}}' \Psi_n^{(0)} \quad (3.59)$$

Sempre podem assumir que $\Psi_n^{(1)}$ és ortogonal a $\Psi_n^{(0)}$ per què?¹⁷. Multipliquem (3.59) per $\Psi_n^{(0)*}$ i integrem a tot l'espai:

$$\langle \Psi_n^{(0)} | (\hat{\mathcal{H}}_o - E_n^{(0)}) | \Psi_n^{(1)} \rangle = \langle \Psi_n^{(0)} | (E_n^{(1)} - \hat{\mathcal{H}}') | \Psi_n^{(0)} \rangle \quad (3.60)$$

¹⁷Imaginem 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 (3.58) 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 puc assumir que $\Psi_n^{(1)}$ és ortogonal a $\Psi_n^{(0)}$.

Com $\hat{\mathcal{H}}_o$ és hermític, i amb el concurs de (3.58), concloem que el membre esquerre de (3.60) és zero, amb la qual cosa, l'energia de primer ordre es calcula de la forma:

$$E_n^{(1)} = \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{\mathcal{H}}' | \Psi_n^{(0)} \rangle \quad (3.61)$$

Tornem a (3.59) i multipliquem per $\Psi_m^{(0)*}$ i integrem a tot l'espai:

$$\langle \Psi_m^{(0)} | (\hat{\mathcal{H}}_o - E_n^{(0)}) | \Psi_n^{(1)} \rangle = \langle \Psi_m^{(0)} | (E_n^{(1)} - \hat{\mathcal{H}}') | \Psi_n^{(0)} \rangle \quad (3.62)$$

L'hermiticitat de $\hat{\mathcal{H}}_o$, l'ortogonalitat entre $\Psi_n^{(0)}$ i $\Psi_m^{(0)}$ i l'equació (3.58) permeten escriure:

$$(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) \langle \Psi_m^{(0)} | \Psi_n^{(1)} \rangle = - \langle \Psi_m^{(0)} | \hat{\mathcal{H}}' | \Psi_n^{(0)} \rangle \quad (3.63)$$

Si escrivim $\Psi_n^{(1)}$ en termes de la base completa $\{\Psi_n^{(0)}\}$,

$$\Psi_n^{(1)} = \sum_{k \neq n} c_k^{(1)} \Psi_k^{(0)} \quad (3.64)$$

i la substituïm en (3.63), obtenim els coeficients de l'expansió:

$$c_m^{(1)} = - \frac{\langle \Psi_m^{(0)} | \hat{\mathcal{H}}' | \Psi_n^{(0)} \rangle}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})} \quad (3.65)$$

per la qual cosa,

$$\Psi_n^{(1)} = - \sum_{m \neq n} \frac{\langle \Psi_m^{(0)} | \hat{\mathcal{H}}' | \Psi_n^{(0)} \rangle}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})} \Psi_m^{(0)}. \quad (3.66)$$

Considerem el terme λ^2 :

$$(\hat{\mathcal{H}}_o - E_n^{(0)}) \Psi_n^{(2)} = E_n^{(2)} \Psi_n^{(0)} + (E_n^{(1)} - \hat{\mathcal{H}}') \Psi_n^{(1)} \quad (3.67)$$

Sempre podem assumir que $\Psi_n^{(2)}$ és ortogonal a $\Psi_n^{(0)}$ i a $\Psi_n^{(1)}$ per què?¹⁸. Multipliquem (3.67) per $\Psi_n^{(0)*}$ i integrem a tot l'espai:

$$\langle \Psi_n^{(0)} | (\hat{\mathcal{H}}_o - E_n^{(0)}) | \Psi_n^{(2)} \rangle = E_n^{(2)} \langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_n^{(0)} \rangle + \langle \Psi_n^{(0)} | (E_n^{(1)} - \hat{\mathcal{H}}') | \Psi_n^{(1)} \rangle \quad (3.68)$$

¹⁸Imaginem que no ho siga, aleshores $\Psi_n^{(2)} = \xi \Psi_n^{(0)} + \eta \Psi_n^{(1)} + \tilde{\Psi}_n^{(2)}$. L'equació (3.58) 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 $E_n^{(2)}$.

L'hermiticitat de $\hat{\mathcal{H}}_o$ i l'equació (3.58) asseguren la nul·litat del terme de l'esquerra de (3.68). El concurs de (3.66) i l'ortogonalitat de $\Psi_n^{(0)}$ i $\Psi_n^{(1)}$, permeten finalment escriure:

$$E_n^{(2)} = - \sum_{m \neq n} \frac{\langle \Psi_m^{(0)} | \hat{\mathcal{H}}' | \Psi_n^{(0)} \rangle \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{\mathcal{H}}' | \Psi_m^{(0)} \rangle}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})} \quad (3.69)$$

que representa el segon ordre de pertorbació, etc.

3.8.2 Cas degenerat

Considerem ara el cas en el qual l'enèsim autovalor de l'hamiltonià no pertorbat estiga k-vegades degenerat. Anomenem $\{\Phi_{nk}^{(0)}, k = 1, 2, \dots, K\}$ als autovectors ortogonals degenerats. Si anomenem:

$$\Psi_n^{(0)} = \sum_{k=1}^K c_{nk}^{(0)} \Phi_{nk}^{(0)} \quad (3.70)$$

a la funció d'ordre zero a la qual tendeix Ψ_n en minvar la pertorbació fins un valor zero, tenim que, d'acord amb l'equació (3.59), dóna lloc, amb (3.70), a:

$$\hat{\mathcal{H}}_o \Psi_n^{(1)} - E_n^{(0)} \Psi_n^{(1)} = E_n^{(1)} \sum_{k=1}^K c_{nk}^{(0)} \Phi_{nk}^{(0)} - \hat{\mathcal{H}}' \sum_{k=1}^K c_{nk}^{(0)} \Phi_{nk}^{(0)} \quad (3.71)$$

Multiplicant per $\Phi_{nj}^{(0)*}$ i integrant, tenim que, amb (3.58) i l'ortogonalitat entre $\Psi_n^{(0)}$ i $\Psi_n^{(1)}$, el terme esquerre de (3.71) s'anul·la. Obtenim que:

$$\sum_{k=1}^K \langle \Phi_{nj}^{(0)} | (\hat{\mathcal{H}}' - E_n^{(1)}) | \Phi_{nk}^{(0)} \rangle c_{nk}^{(0)} = 0 \quad , \quad j = 1, 2, \dots, K \quad (3.72)$$

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 (3.72), podem escriure que:

$$\sum_{k=1}^K (\hat{H}'_{jk} - \delta_{jk} E_n^{(1)}) c_{nk}^{(0)} = 0 \quad , \quad j = 1, 2, \dots, K \quad (3.73)$$

sistema homogeni d'equacions lineals, la solució del qual l'obtenim igualant a zero el determinant:

$$\det | \hat{H}'_{jk} - \delta_{jk} E_n^{(1)} | = 0 \quad (3.74)$$

Les pertorbacions de primer ordre són precisament les solucions de (3.74). Amb les solucions de (3.74) podem tornar a (3.73) i determinar els coeficients $c_{nk}^{(0)}$, d'on determinar finalment $\Psi_n^{(0)}$. Una volta conegut $\Psi_n^{(0)}$ i les correccions de primer ordre $E_n^{(1)}$, podem tornar sobre (3.71) per a obtenir $\Psi_n^{(1)}$. En una etapa posterior, l'equació (3.67) ens permetria obtenir les correccions de segon ordre, etc.

3.9 Exemples d'aplicació

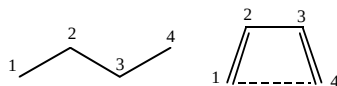
El ventall de problemes on és adient l'ús de la teoria de pertorbacions és immens. Atés que aquestes notes van dirigides especialment a químics, és oportú exemplificar les teories en problemes que puguin tenir interès per a un químic general. Per aquest motiu hem triat exemples al voltant del mètode de càlcul químic-quàntic Hückel, mètode molt utilitzat per a justificacions qualitatives del comportament de compostos químics insaturats. No obstant això, incloem un exemple de càlcul atòmic per a ressaltar el caràcter general de la teoria de pertorbacions.

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 $\eta(n, \ell) = \langle n, \ell | \zeta(r) | n, \ell \rangle$.

3.9.1 Exemple de pertorbacions no degenerades de primer ordre

1. Assumida una integral de ressonància addicional $\beta_{14} = \beta' = \delta\beta \sin \frac{\theta}{2}$, descriu el comportament conformacional del butadiè, des d'una conformació *trans* ($\theta = 0$) fins a una configuració *cis* ($\theta = \pi$):



Les matrius hamiltonianes $\mathbf{H}_o$ i $\mathbf{H}'$ per al butadiè, expressades en base atòmica, són:

$$\mathbf{H}_o = \begin{bmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha \end{bmatrix} ; \quad \mathbf{H}' = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & \beta' \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ \beta' & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

La diagonalització de $\mathbf{H}_o$ ens proporciona els següents autovalors i autovectors d'ordre zero (comproveu-ho),

$$\begin{aligned} \mathbf{C}_1^{(0)} &= \begin{bmatrix} 0.3718 \\ 0.6015 \\ 0.6015 \\ 0.3718 \end{bmatrix} & \mathbf{C}_2^{(0)} &= \begin{bmatrix} 0.6015 \\ 0.3718 \\ -0.3718 \\ -0.6015 \end{bmatrix} & \mathbf{C}_3^{(0)} &= \begin{bmatrix} 0.6015 \\ -0.3718 \\ -0.3718 \\ 0.6015 \end{bmatrix} & \mathbf{C}_4^{(0)} &= \begin{bmatrix} 0.3718 \\ -0.6015 \\ 0.6015 \\ -0.3718 \end{bmatrix} \\ \epsilon_1^{(0)} &= \alpha + 1.618\beta & \epsilon_2^{(0)} &= \alpha + 0.618\beta & \epsilon_3^{(0)} &= \alpha - 0.618\beta & \epsilon_4^{(0)} &= \alpha - 1.618\beta \end{aligned}$$

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:

$$\begin{bmatrix} a & b & c & d \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & \beta' \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ \beta' & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \\ d \end{bmatrix} = 2ad\beta'$$

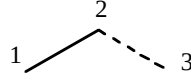
Per la qual cosa tenim que

$$\begin{aligned} \epsilon_1^{(1)} &= 2 \cdot 0.3718 \cdot 0.3718 \cdot \beta' &= 0.277\beta' \\ \epsilon_2^{(1)} &= 2 \cdot 0.6015 \cdot (-0.6015) \cdot \beta' &= -0.725\beta' \\ \epsilon_3^{(1)} &= 2 \cdot 0.6015 \cdot 0.6015 \cdot \beta' &= 0.725\beta' \\ \epsilon_4^{(1)} &= 2 \cdot 0.3718 \cdot (-0.3718) \cdot \beta' &= -0.277\beta' \end{aligned}$$

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 $\theta = \pi$.

3.9.2 Exemple de pertorbacions no degenerades de segon ordre

1. Feu una estimació de les energies orbitals del radical al·lil a partir de coneixement dels resultats per a l'etilè, i la consideració d'una integral addicional de ressonància $\beta_{23} = \beta$.



Les matrius hamiltonianes $\mathbf{H}_o$ i $\mathbf{H}'$ per a aquest problema, expressades en base atòmica, són:

$$\mathbf{H}_o = \begin{bmatrix} \alpha & \beta & 0 \\ \beta & \alpha & 0 \\ 0 & 0 & \alpha \end{bmatrix} ; \quad \mathbf{H}' = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta \\ 0 & \beta & 0 \end{bmatrix}$$

Els valors i vectors propis de la matriu $\mathbf{H}_o$ són els de l'etilè més un centre aïllat:

$$\begin{aligned} \mathbf{C}_1^{(0)} &= 1/\sqrt{2} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix} & \mathbf{C}_2^{(0)} &= 1/\sqrt{2} \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \end{bmatrix} & \mathbf{C}_3^{(0)} &= \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} \\ \epsilon_1^{(0)} &= \alpha + \beta & \epsilon_2^{(0)} &= \alpha - \beta & \epsilon_3^{(0)} &= \alpha \end{aligned}$$

Els elements de pertorbació de primer ordre són $\tilde{H}'_{ii} = \mathbf{C}_i^{(0)\dagger} \mathbf{H}' \mathbf{C}_i^{(0)}$. De seguida veiem que:

$$\begin{bmatrix} a & b & c \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta \\ 0 & \beta & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix} = 2bc\beta.$$

Per la qual cosa tenim $\epsilon_1^{(1)} = \epsilon_1^{(2)} = \epsilon_1^{(3)} = 0$. Cal acudir, en aquest cas, almenys al segon ordre de pertorbació. La correcció de segon ordre,

$$\epsilon_i^{(2)} = - \sum_{j \neq i} \frac{|\tilde{H}'_{ij}|^2}{\epsilon_j^{(0)} - \epsilon_i^{(0)}}$$

fa intervenir elements de matriu $\tilde{H}'_{ij} = \mathbf{C}_i^{(0)\dagger} \mathbf{H}' \mathbf{C}_j^{(0)}$. Aleshores, abans de continuar, és convenient recalculer $\mathbf{H}'$ en la base $\mathbf{C}_i^{(0)}$, atès que són aquests

elements de matriu els que intervenen en la fórmula de les correccions de segon ordre.

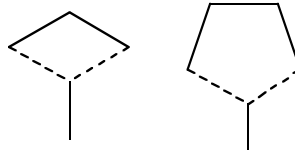
$$\begin{aligned}\tilde{\mathbf{H}}' &= \begin{bmatrix} \mathbf{C}_1^{(0)} \\ \mathbf{C}_2^{(0)} \\ \mathbf{C}_3^{(0)} \end{bmatrix} [\mathbf{H}'] \begin{bmatrix} \mathbf{C}_1^{(0)} & \mathbf{C}_2^{(0)} & \mathbf{C}_3^{(0)} \end{bmatrix} \\ &= \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta \\ 0 & \beta & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2} \end{bmatrix} \\ &\rightarrow \tilde{\mathbf{H}}' = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & 0 & \beta \\ 0 & 0 & -\beta \\ \beta & -\beta & 0 \end{bmatrix}\end{aligned}$$

El càlcul de la correcció de segon ordre a les distintes energies orbitals és ara immediat:

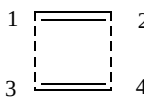
$$\begin{aligned}\epsilon_1^{(2)} &= -\frac{\beta^2/2}{\alpha - (\alpha + \beta)} = \frac{\beta}{2} \\ \epsilon_2^{(2)} &= -\frac{\beta^2/2}{\alpha - (\alpha - \beta)} = -\frac{\beta}{2} \\ \epsilon_3^{(2)} &= -\frac{\beta^2/2}{(\alpha + \beta) - \alpha} - \frac{\beta^2/2}{(\alpha - \beta) - \alpha} = 0\end{aligned}$$

Aleshores, $\epsilon_1 = \alpha + (3/2)\beta$, $\epsilon_2 = \alpha - (3/2)\beta$ i $\epsilon_3 = \alpha$. Les solucions exactes de l'al·lil són (comproveu-ho), $\epsilon_1 = \alpha + \sqrt{2}\beta$, $\epsilon_2 = \alpha - \sqrt{2}\beta$ i $\epsilon_3 = \alpha$. Noteu que $\sqrt{2} \approx 1.4 \approx (3/2) \approx 1.5$.

Es deixa com exercici la realització d'un estudi similar per al casos següents:



3.9.3 Exemple de pertorbacions degenerades de primer ordre

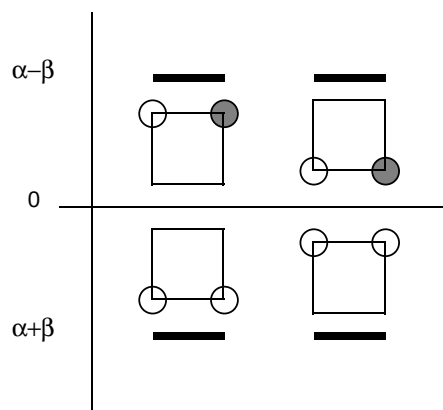
1. Feu una estimació dels orbitals moleculars i de les energies orbitals del ciclebutadiè  a partir del coneixement dels resultats per a l'etilè, i la consideració de dues integrals addicionals de ressonància $\beta_{13} = \beta_{24} = \beta$.

Les matrius hamiltonianes $\mathbf{H}_o$ i $\mathbf{H}'$ per a aquest problema, expressades en base atòmica, són:

$$\mathbf{H}_o = \begin{bmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha \end{bmatrix} ; \quad \mathbf{H}' = \begin{bmatrix} 0 & 0 & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta \\ \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

La matriu $\mathbf{H}_o$ representa dos etilens no interactuants. Les solucions per a cada subsistema són $\epsilon_{\pm} = \alpha \pm \beta$ i $\psi_{\pm} = 1/\sqrt{2}(\phi_1 \pm \phi_2)$. Si considerem el sistema en la seua globalitat, escrivim aquestes mateixes solucions de la forma:

$$\begin{aligned} \mathbf{C}_1^{(0)} &= 1/\sqrt{2} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} & \mathbf{C}_2^{(0)} &= 1/\sqrt{2} \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} & \mathbf{C}_3^{(0)} &= 1/\sqrt{2} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} & \mathbf{C}_4^{(0)} &= 1/\sqrt{2} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ -1 \end{bmatrix} \\ \epsilon_1^{(0)} &= \alpha + \beta & \epsilon_2^{(0)} &= \alpha - \beta & \epsilon_3^{(0)} &= \alpha + \beta & \epsilon_4^{(0)} &= \alpha - \beta \end{aligned}$$



Escrivim $\mathbf{H}'$ en la base molecular $\mathbf{C}_i^{(0)}$:

$$\tilde{\mathbf{H}}' = \mathbf{C}^\dagger \mathbf{H}' \mathbf{C} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 0 & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta \\ \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & -1 \end{bmatrix}$$

$$\tilde{\mathbf{H}}' = \beta \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

matriu $\tilde{\mathbf{H}}'$ (operador $\hat{\mathcal{H}}'$ projectat sobre la base molecular) que, en aquest cas particular, coincideix amb la matriu $\mathbf{H}'$ (operador $\hat{\mathcal{H}}'$ projectat sobre la base d'orbitals atòmics).

A la vista de les energies orbitals concloem que hi ha dues degeneracions, $(\mathbf{C}_1^{(0)}, \mathbf{C}_3^{(0)})$ i $(\mathbf{C}_2^{(0)}, \mathbf{C}_4^{(0)})$, que cal tractar separatament. Construïm, doncs, a partir de $\tilde{\mathbf{H}}'$, dues submatrius, les quals cal que diagonalitzem:

$$\begin{bmatrix} \tilde{H}'_{11} & \tilde{H}'_{13} \\ \tilde{H}'_{31} & \tilde{H}'_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & \beta \\ \beta & 0 \end{bmatrix} \quad i \quad \begin{bmatrix} \tilde{H}'_{22} & \tilde{H}'_{24} \\ \tilde{H}'_{42} & \tilde{H}'_{44} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & \beta \\ \beta & 0 \end{bmatrix}$$

Tenim, doncs, el mateix problema de diagonalització repetit dues voltes. La solució passa per igualar a zero el determinant:

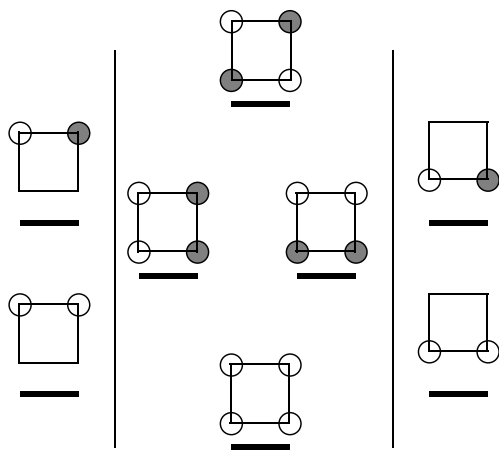
$$\begin{vmatrix} -\epsilon^{(1)} & \beta \\ \beta & -\epsilon^{(1)} \end{vmatrix} = 0 \quad \rightarrow \quad \epsilon_{\pm}^{(1)} = \pm\beta; \quad W_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ \pm 1 \end{bmatrix}$$

Aleshores, les energies, incloent-hi la pertorbació, són, $\epsilon_1 = \alpha + 2\beta$, $\epsilon_2 = \alpha$, $\epsilon_3 = \alpha$ i $\epsilon_4 = \alpha - 2\beta$. Per la seva banda, els orbitals són:

$$C_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (C_1^{(0)} + C_3^{(0)}) = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} \quad ; \quad C_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (C_2^{(0)} + C_4^{(0)}) = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \\ -1 \end{bmatrix} \quad ;$$

$$C_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} (C_1^{(0)} - C_3^{(0)}) = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \\ -1 \end{bmatrix} \quad ; \quad C_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} (C_2^{(0)} - C_4^{(0)}) = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ -1 \\ 1 \end{bmatrix}$$

cosa que coincideix amb la solució exacta (!). (La senzillesa del problema tractat fa que trobem el resultat exacte, cosa virtualment impossible en problemes més complexos). Afegim, a continuació, la representació diagramàtica dels resultats obtinguts.



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*, Verlag Chemie, Weinheim, 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 ve definit pel valor del col·lectiu de magnituds físiques compatibles que presenta. Així és habitual llegir frases com per exemple: ... *d'una partícula d'energia $E = 5J$ que es mou amb un moment lineal $p = 2Kg\,m\,s^{-1}$* ... 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 molt 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 aproximada¹.

¹Al preàmbul dels apunts de *Teoria de grups de simetria* hi ha una discussió, amb algunes

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 aproximació². 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 aproximats en el mateix sentit que quan parlem de simetries *aproximades* del nostre 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.

El capítol anterior l'hem dedicat 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", aplicació d'aquesta metodologia (química i física quàntica computacionals).

Ara bé, les capacitats limitades de l'intel·lecte humà fa que siga virtualment impossible *entendre* sense acudir a models simples³. En altres paraules, acudirem a les simetries aproximades (com si foren exactes) per a fer la descripció

referències bibliogràfiques, al voltant de física v.s. simetries exactes i aproximades.

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, i en ficaré un exemple: estudiem experimentalment una cinètica d'una reacció química i obtenim una taula de números (concentració v.s. temps). Representem la taula i obtenim un núvol de punts en un diagrama conc./temps. Fem un ajust que dóna 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 la nostra reacció. -*La imprecisió experimental*, **afirmem**, no ens permet assolir una regressió $r = 1$. Però, aquesta afirmació no és més que una conjectura! Tan se val, fem una descripció aproximada (o model) i *entenem* els resultats.

qualitativa dels resultats aproximats que la metodologia químic-quàntica ens ofereix. Aquest és el motiu de la inclusió d'aquest i del següent capítol en el curs.

Estructurem el present 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-orbital⁴, 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. Demostrarem que els estats estacionaris de l'hamiltonià d'un conjunt d'electrons, equació (4.1), vénen determinats per funcions *antisimètriques*. Que (L, M_L, S, M_S) són bons nombres quàntics⁵. 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 $\hat{P}_{kl}$ al 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:

$$\begin{aligned} \hat{P}_{kl}[\hat{\mathcal{H}}\Psi(\tau_1, \tau_2, \dots)] &= [\hat{P}_{kl}\hat{\mathcal{H}}][\hat{P}_{kl}\Psi(\tau_1, \tau_2, \dots)] \\ &= \hat{\mathcal{H}}[\hat{P}_{kl}\Psi(\tau_1, \tau_2, \dots)] \end{aligned} \quad (4.2)$$

⁴Hi ha altres termes que també han estat rebutjats, com per exemple 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 podrem usar (L, S, J, M_J) .

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*.

Per a determinar les autofuncions i els autovalors de $\hat{P}_{kl}$, imaginem un sistema de 2 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 hermitic (demostra-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* a les partícules descrites per funcions simètriques i *fermions* a aquelles que vénen 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 d'ésser simètrica respecte 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 ($0, \hbar, 2\hbar, \dots$), com, per exemple, el fotó, estan descrites per funcions simètriques. Aquesta regla és una generalització de resultats experimentals. Sembla ser que totes les partícules elementals que hi ha a la natura són bé fermions, bé bosons.

⁶Noteu que $\hat{P}_{kl}$ no conté el temps explícitament i que $[\hat{P}_{kl}, \hat{\mathcal{H}}] = 0$. L'equació de moviment, eq. (1.69), ens assegura que $d\hat{P}_{kl}/dt = 0$, és a dir, que $\hat{P}_{kl}$ és una constant de moviment.

Partícules indistingibles no interactuants. Principi de Pauli

L'hamiltonià d'un sistema de partícules (reals o *efectives*) independents,

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_i \hat{h}(i) \quad (4.3)$$

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 2 bosons, la funció d'ona haurà d'ésser 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 degenerades⁷, 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 2 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 permutacions⁸. 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 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 és anomenat *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

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 polielec-trònica 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 determinats de Slater¹¹. 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'-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 un major aprofundiment en el tema.

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'eq. (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.

operador de pertorbació. (3) La funció pertorbada pot escriure's com una combinació lineal del conjunt complet (de determinants de Slater).

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 d'ésser *duals*. Posarem un exemple per aclarir el que volem dir. Considerem el cas de 2 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 4 espinorbitals $(\phi_1 \alpha, \phi_1 \beta, \phi_2 \alpha, \phi_2 \beta)$. A partir dels 4 espinorbitals podem construir 8 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 d'elles 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: $(\phi_1(r_1) \phi_2(r_2) \text{ i } \phi_1(r_2) \phi_2(r_1))$. Si adaptem aquestes funcions permutacionalment (és a dir, si escrivim funcions simètriques i antisimètriques, eqs. (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,

$$\begin{aligned} \phi_S &= \phi_1 \phi_2 + \phi_2 \phi_1 \\ \phi_A &= \phi_1 \phi_2 - \phi_2 \phi_1 \end{aligned}$$

¹²En cas de degeneració podria haver combinacions lineals de productes, e.g. $\sum_i \Phi_i \Xi_i$.

on l'ordenació de les variables és fixa: r_1 per a la primera funció (sigui quina sigui) i r_2 per a la segona, etc.

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 en davant que, en particular, les funcions simètriques / antisimètriques d'espín de dos electrons són pròpies de $\widehat{S^2}$ amb valor propi 1/0, respectivament¹³.

Com la funció total ha d'ésser 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:

$$\begin{aligned} triplet \left\{ \begin{array}{ll} \Psi(S=1, M=1) & = \phi_A(r_1, r_2) \alpha\alpha \\ \Psi(S=1, M=0) & = \phi_A(r_1, r_2) (\alpha\beta + \beta\alpha) \\ \Psi(S=1, M=-1) & = \phi_A(r_1, r_2) \beta\beta \end{array} \right. \\ \\ singulet \left\{ \begin{array}{ll} \Psi(S=0, M=0) & = \phi_S(r_1, r_2) (\alpha\beta - \beta\alpha) \end{array} \right. \end{aligned}$$

La cosa es complica un poc més si el nombre d'electrons és major de dos. El motiu deriva del fet que podem obtenir funcions antisimètriques de tres o més electrons com producte de funcions orbitals i d'espín amb simetria permutacional distinta a simètric/antisimètric¹⁴. Encara que els detalls es compliquen, la *idea bàsica d'aquesta subsecció* roman inalterada: com l'hamiltonià (4.1) no conté variables d'espín, la funció total antisimètrica pot factoritzar-se com

¹³Com $\widehat{S^2}$, $\widehat{S}_z$ 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 irreduïbles 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*.

producte d'una funció orbital pròpia de l'hamiltonià $\hat{\mathcal{H}}$ i una funció d'espín, pròpia dels operadors $\widehat{S^2}$ i $\hat{S}_z$. Els nombres quàntics (S, M_S) són etiquetes dels estats del sistema. Així parlem del triplet ($S = 1, M = -1, 0, +1$), del singulet ($S = 0, M = 0$), etc. Noteu que la multiplicitat és precisament $2S + 1$ (e.g. $S = 1, 2S + 1 = 3$ -triplet-, $S = 0, 2S + 1 = 1$ -singulet-).

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 qual-sevol. 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 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 la 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, deixant com exercici al lector la comprovació 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 1 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. Mirant el diagrama de seguida sabem e.g. que amb 6 electrons ($N = 6$) podem obtenir 5 singulets, 9 triplets, 5 quintuplets i 1 heptuplet.

electrons	funcions d'espín (multiplets)	$2S + 1$	multiplets
1	$\begin{Bmatrix} \alpha \\ \beta \end{Bmatrix}$	2	1
2	$\begin{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \alpha\alpha \\ \alpha\beta + \beta\alpha \\ \beta\beta \end{Bmatrix} \\ \{\alpha\beta - \beta\alpha\} \end{Bmatrix}$	3	1
		1	1
3	$\begin{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \alpha\alpha\alpha \\ \alpha\alpha\beta + \alpha\beta\alpha + \beta\alpha\alpha \\ \beta\beta\alpha + \beta\alpha\beta + \alpha\beta\beta \\ \beta\beta\beta \end{Bmatrix} \\ \begin{Bmatrix} 2\alpha\alpha\beta - \alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha \\ 2\beta\beta\alpha - \beta\alpha\beta - \alpha\beta\beta \end{Bmatrix} \\ \begin{Bmatrix} \alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha \\ \beta\alpha\beta - \alpha\beta\beta \end{Bmatrix} \end{Bmatrix}$	4	1
		2	2
		2	
		2	

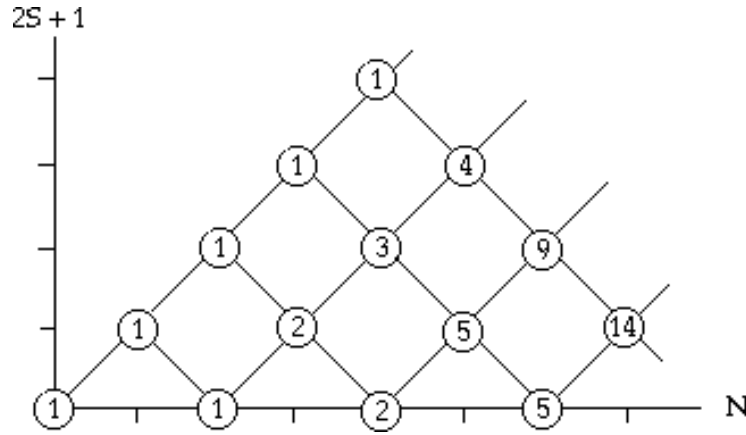
Exercicis

1. Imagineu un anell 1D molt petit de manera que la separació entre nivells siga molt gran. L'imaginem poblat amb 4 electrons. Com els estats estan mot 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 (perquè?).
2. 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 $\hat{S}_{-}\alpha = \hbar\beta$.

Tot i ser un reiteratiu, resoldrem aquest exercici amb tot detall. En primer lloc recordem que si dos operadors $\hat{A}$ i $\hat{B}$ tenen la propietat

Figura 4.1: *Branching diagram*

que per a qualsevol parell de funcions acceptables ϕ_1 i ϕ_2 succeeix que $\langle \phi_1 | \hat{A} | \phi_2 \rangle = \langle \phi_2 | \hat{B} | \phi_1 \rangle^*$, diem que són operadors adjunts l'un de l'altre: $\hat{A}$ és l'adjunt de $\hat{B}$ i escrivim $\hat{A} = \hat{B}^\dagger$. De la mateixa manera $\hat{B}$ és l'adjunt de l'operador $\hat{A}$ i escrivim $\hat{B} = \hat{A}^\dagger$.

Anomenem autoadjunt o hermític a un operador $\hat{C}$, sempre que $\hat{C} = \hat{C}^\dagger$, és a dir, sempre que: $\langle \phi_1 | \hat{C} | \phi_2 \rangle = \langle \phi_2 | \hat{C} | \phi_1 \rangle^*$. Des de la definició $\hat{J}_\pm = \hat{J}_x \pm i\hat{J}_y$ i del caràcter hermític de $\hat{J}_x$ i $\hat{J}_y$ resulta immediat que $\hat{J}_\pm^\dagger = \hat{J}_\mp$.

Al segon capítol vam demostrar que $J_\pm |j, m\rangle = \lambda_\pm |j, m \pm 1\rangle$. Si volem calcular $\lambda_\pm$ resulta convenient escriure que:

$$\hat{J}_+ \hat{J}_- = \widehat{J^2} - \hat{J}_z^2 + \hbar \hat{J}_z$$

$$\hat{J}_- \hat{J}_+ = \widehat{J^2} - \hat{J}_z^2 - \hbar \hat{J}_z$$

i calcular el valor mitjà de $\hat{J}_+ \hat{J}_-$:

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

però tenim també que¹⁵:

$$\begin{aligned} \langle jm | \hat{J}_+ \hat{J}_- | jm \rangle &= \langle jm | (\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 + \hat{J}_z) | jm \rangle \\ &= j(j+1) - m_j(m_j - 1) \text{ a.u.} \end{aligned}$$

aleshores:

$$\lambda_- = \sqrt{j(j+1) - m_j(m_j - 1)}$$

anàlogament¹⁶:

$$\lambda_+ = \sqrt{j(j+1) - m_j(m_j + 1)}$$

La particularització per a funcions amb espín 1/2 dóna lloc a $\hat{S}_+ \alpha = \hat{S}_- \beta = 0$, $\hat{S}_+ \beta = \alpha$ i $\hat{S}_- \alpha = \beta$.

3. L'operador d'espín total de dues partícules ve expressat per $\widehat{S^2} = \hat{S}_+ \hat{S}_- + \hat{S}_z^2 - \hat{S}_z$. 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.
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 3 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 $S = 1/2$, $M_S = 1/2$.

Apliquem en primer lloc l'operador: $\hat{S}_z = \hat{S}_z(\sigma_1) + \hat{S}_z(\sigma_2) + \hat{S}_z(\sigma_3)$ sobre la funció ψ del problema:

$$\begin{aligned} \hat{S}_z \psi &= \\ &= [\hat{S}_z(\sigma_1) + \hat{S}_z(\sigma_2) + \hat{S}_z(\sigma_3)](2\alpha\alpha\beta - \alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha) \\ &= 2\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\right)\alpha\alpha\beta - \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\right)\alpha\beta\alpha - \left(-\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\right)\beta\alpha\alpha \\ &= \frac{1}{2}(2\alpha\alpha\beta - \alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha) = \frac{1}{2}\psi \end{aligned}$$

¹⁵Recordeu que en unitats atòmiques $\hbar = 1$.

¹⁶En general $\lambda_\pm$ pot presentar un factor de fase complex de mòdul unitat (vegeu e.g. Pilar[4] p. 138).

A partir d'aquest resultat podem dir que:

$$\hat{S}_z^2 \psi = \hat{S}_z \hat{S}_z \psi = \hat{S}_z \frac{1}{2} \psi = \frac{1}{4} \psi$$

Calculem ara l'acció de $\hat{S}_- \hat{S}_+$ sobre ψ . Considerem en primer lloc l'acció de $\hat{S}_+$:

$$\begin{aligned} \hat{S}_+ \psi &= \\ &= [\hat{S}_+(\sigma_1) + \hat{S}_+(\sigma_2) + \hat{S}_+(\sigma_3)](2\alpha\alpha\beta - \alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha) \\ &= (0 + 0 - \alpha\alpha\alpha + 0 - \alpha\alpha\alpha + 0 + 2\alpha\alpha\alpha + 0 + 0) \\ &= 0 \end{aligned}$$

Aleshores $\hat{S}_- \hat{S}_+ \psi = 0$. Podem calcular ara l'acció de $\widehat{S^2}$:

$$\begin{aligned} \widehat{S^2} \psi &= (\hat{S}_- \hat{S}_+ + \hat{S}_z^2 + \hat{S}_z) \psi \\ &= 0 + \frac{1}{4} \psi + \frac{1}{2} \psi \\ &= \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \psi \end{aligned}$$

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 $S = 1$.

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 $\hat{h}_i$ 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:

$$\hat{\ell}_{z_i} = -i\hbar(x_i \frac{\partial}{\partial y_i} - y_i \frac{\partial}{\partial x_i}) \quad (4.14)$$

$$r_{ij} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2} \quad (4.15)$$

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,

$$\begin{aligned} [\hat{\ell}_{z_i}, \hat{V}(ij)] &= \hat{\ell}_{z_i}(V(ij)) \\ &= -i\hbar(x_i \frac{\partial V(ij)}{\partial y_i} - y_i \frac{\partial V(ij)}{\partial x_i}) \\ &= -i\hbar(x_i \frac{y_i - y_j}{r_{ij}^3} - y_i \frac{x_i - x_j}{r_{ij}^3}) \\ &= i\hbar \frac{x_i y_j - x_j y_i}{r_{ij}^3} \neq 0 \end{aligned} \quad (4.17)$$

és a dir, no commuta. Anàlogament podem calcular:

$$[\hat{\ell}_{z_j}, \hat{V}(ij)] = i\hbar \frac{x_j y_i - x_i y_j}{r_{ij}^3} \neq 0 \quad (4.18)$$

Des de (4.17) i (4.18), però, obtenim que:

$$[(\hat{\ell}_{z_j} + \hat{\ell}_{z_i}), \hat{V}(ij)] = 0 \quad (4.19)$$

o, el que és el mateix,

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} [(\hat{\ell}_{z_j} + \hat{\ell}_{z_i}), \hat{V}(ij)] = [\hat{L}_z, \hat{\mathcal{H}}_{12}] = 0 \quad (4.20)$$

$$[\hat{L}_z, \hat{\mathcal{H}}] = 0 \quad (4.21)$$

Podem escriure una demostració idèntica substituint $\hat{\ell}_{z_i}$ per $\hat{\ell}_{x_i}$ o $\hat{\ell}_{y_i}$. En altres paraules,

$$[\hat{L}_x, \hat{\mathcal{H}}] = [\hat{L}_y, \hat{\mathcal{H}}] = 0. \quad (4.22)$$

Òbviamment també,

$$\begin{aligned} [\hat{L}_x^2, \hat{\mathcal{H}}] &= [\hat{L}_y^2, \hat{\mathcal{H}}] = [\hat{L}_z^2, \hat{\mathcal{H}}] \\ &= [\hat{L}^2, \hat{\mathcal{H}}] = 0. \end{aligned} \quad (4.23)$$

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 polielectrònic, eq. (4.1), (o equivalentment eq. (4.11)), per $\hat{\mathcal{H}}_1$, eq. (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 $\hat{\ell}_i^2$ i $\hat{\ell}_{z_i}$ dels electrons individuals són constants de moviment (sota l'aproximació $\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_1$). Si incloem el terme $\hat{\mathcal{H}}_{12}$, els moments angulars individuals, $\hat{\ell}_i^2$ i $\hat{\ell}_{z_i}$, ja no proporcionen bons números quàntics per al sistema. Únicament el moment angular total $\hat{L}^2$ i la seva component $\hat{L}_z$ 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 3 vam discutir aquest problema i vam obtenir la regla següent:

$$j_1 \cdot j_2 = (j_1 + j_2), (j_1 + j_2 - 1), (j_1 + j_2 - 2), \dots, |j_1 - j_2| \quad (4.24)$$

Aplicarem aquesta regla al cas concret de 2 electrons ocupant orbitals 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 $\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_1 + \hat{\mathcal{H}}_{12}$ 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 grups¹⁷, resulta molt enutjosa, motiu pel qual presentem tan sols un exemple i remetem el lector al curs de *Teoria de grups de simetria* per a un major aprofundiment del tema.

¹⁷El caràcter *dual* de les funcions orbital i d'espín és el que fa senzilla l'aplicació del principi de Pauli en el marc d'un llenguatge de Teoria de grups.

Exercicis

1. Calculeu els termes de la configuració p^2 .

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 6 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 5 possibilitats per a l'electró b . Hi ha, doncs, un total de $6 \times 5 = 30$ microestats. Cal dir, però que, atesa l'indiscernibilitat 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:

$$\Omega = \frac{(forats + partícules)!}{forats! partícules!}$$

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 per exemple 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.

Tornem al cas que ens ocupa de la configuració p^2 . 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 Pauli¹⁸:

¹⁸No són compatibles amb aquest principi acoblaments de moment angular que impliquen dos electrons amb el mateix espín assignats a un mateix orbital.

$m_\ell(1)$	$m_S(1)$	$m_\ell(2)$	$m_S(2)$	$\begin{array}{ c c c } \hline 1 & 0 & -1 \\ \hline \end{array}$	M_L	M_S	símbol
1	1/2	1	-1/2	$\begin{array}{ c c c } \hline \uparrow\downarrow & & \\ \hline \end{array}$	2	0	○
1	1/2	0	1/2	$\begin{array}{ c c c } \hline \uparrow & \uparrow & \\ \hline \end{array}$	1	1	●
1	1/2	0	-1/2	$\begin{array}{ c c c } \hline \uparrow & \downarrow & \\ \hline \end{array}$	1	0	○
1	1/2	-1	1/2	$\begin{array}{ c c c } \hline \uparrow & & \uparrow \\ \hline \end{array}$	0	1	●
1	1/2	-1	-1/2	$\begin{array}{ c c c } \hline \uparrow & & \downarrow \\ \hline \end{array}$	0	0	○
1	-1/2	0	1/2	$\begin{array}{ c c c } \hline \downarrow & \uparrow & \\ \hline \end{array}$	1	0	●
1	-1/2	0	-1/2	$\begin{array}{ c c c } \hline \downarrow & \downarrow & \\ \hline \end{array}$	1	-1	●
1	-1/2	1	1/2	$\begin{array}{ c c c } \hline \downarrow & & \uparrow \\ \hline \end{array}$	0	0	●
1	-1/2	1	-1/2	$\begin{array}{ c c c } \hline \downarrow & & \downarrow \\ \hline \end{array}$	0	-1	●
0	1/2	0	-1/2	$\begin{array}{ c c c } \hline & \uparrow\downarrow & \\ \hline \end{array}$	0	0	◇
0	1/2	-1	1/2	$\begin{array}{ c c c } \hline & \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$	-1	1	●
0	1/2	-1	-1/2	$\begin{array}{ c c c } \hline & \uparrow & \downarrow \\ \hline \end{array}$	-1	0	○
0	-1/2	-1	1/2	$\begin{array}{ c c c } \hline & \downarrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$	-1	0	●
0	-1/2	-1	-1/2	$\begin{array}{ c c c } \hline & \downarrow & \downarrow \\ \hline \end{array}$	-1	-1	●
-1	1/2	-1	-1/2	$\begin{array}{ c c c } \hline & & \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array}$	-2	0	○

La taula inclou una última columna en la qual hi ha un símbol que ens ajuda a organitzar els resultats:

◇ → $M_L = 0$ $M_S = 0$.

● → $M_L = -1, 0, 1$ $M_S = -1, 0, 1$.

○ → $M_L = -2, -1, 0, 1, 2$ $M_S = 0$.

Resulta, doncs, immediat fer les següents correspondències:

◇ → $L = 0$ $S = 0$.

● → $L = 1$ $S = 1$.

○ → $L = 2$ $S = 0$.

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 polielec-trònic ocasiona que (S, M_S, L, M_L) no siguin ja bons nombres quàntics¹⁹.

¹⁹Estrictament en àtoms polielec-trònics $\hat{\mathcal{H}}_{SO} = \sum_i \xi(Z, r_i) \hat{\ell}_i \cdot \hat{s}_i$ i per això $\widehat{L^2}$ i $\widehat{S^2}$ no commuten amb $\hat{\mathcal{H}}_{SO}$ (encara que $\widehat{J^2}$ i $\widehat{J_z}$ si que ho fan). Ara be, hom pot demostrar que

Únicament el moment angular total $\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$ i la seva 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 ve donat, a primer ordre de pertorbació, per (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, eq. (4.24), de la següent manera:

$$\begin{array}{ccc} & & \underline{^3P_2} \\ & & \\ \underline{^3P} & & \underline{^3P_1} \\ & & \\ & & \underline{^3P_0} \end{array}$$

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:

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = \sum_i \hat{h}_i \quad (4.27)$$

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} + \xi(Z, r_i) \hat{\ell}_i \hat{s}_i. \quad (4.28)$$

dins de cada terme espectroscòpic $\langle \hat{\mathcal{H}}_{SO} \rangle = \lambda[J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]$, encara que 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 e.g. P.O. Offenhartz, *Atomic and Molecular Orbital Theory*, McGrawHill, NY 1970, p.141 i referències allí citades).

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 $6p7s$ (12 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_{j1}	j_2	m_{j2}	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 12 estats que deriven de la configuració $s^1 p^1$ que especifiquem per mitjà de les etiquetes $|\ell_1 m_1 \ell_2 m_2 s_1 s_2\rangle$ ²⁰. Si $\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0$, aquestes etiquetes són bons nombres quàntics i els 12 estats són degenerats. Si considerem $\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_{SO}$, els bons nombres quàntics són $|j_1 m_1 j_2 m_2\rangle$ ²¹. L'energia depèn de j_i . Hi ha, per una banda, 8 estats degenerats ($j_1 = 3/2, j_2 = 1/2$)

²⁰En aquesta fórmula m representa m_l .

²¹En aquesta fórmula m representa m_j .

i, per una altra, hi ha 4 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 5 estats degenerats ($J = 2$) per una banda, 3 estats per una altra ($J = 1$), 3 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 15 estats (el nombre d'estats d'una configuració òbviament no és funció del tipus d'acoblament, LS o jj , considerat). Per a cada electró tenim: $\ell \otimes s = 1 \otimes 1/2 = 3/2 \oplus 1/2$. Com hi ha dos electrons, tenim les següents combinacions:

1. $(\frac{3}{2}, \frac{3}{2})_{AS}$. Són 6 estats, $J = \frac{3}{2} \otimes \frac{3}{2} = 3 + [2] + 1 + [0]$, car sols són acceptables les combinacions antisimètriques $[2] + [0]$.
2. $(\frac{3}{2}, \frac{1}{2})$. Són 8 estats, $J = \frac{3}{2} \otimes \frac{1}{2} = 2 + 1$, car en aquest cas la falta de simetria permutacional em permet construir antisimètriques totes les combinacions.
3. $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})_{AS}$. És 1 estat, $J = \frac{1}{2} \otimes \frac{1}{2} = 1 + [0]$, car sols és acceptable la combinació antisimètrica $[0]$.

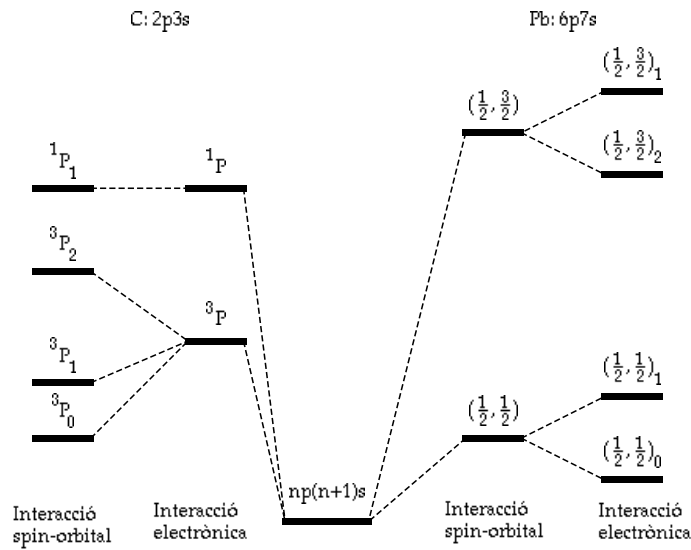


Figura 4.2: Acoblament LS vs. jj .

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 aproximació 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 ser 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. En tenir els electrons 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 hidrogen¹. La

¹Cal aclarir que si hi ha una molècula on puga 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 resulta ser 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.

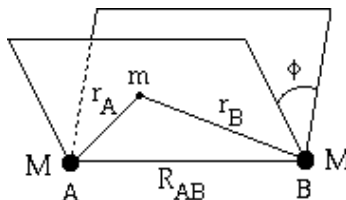


Figura 5.1: Sistema de coordenades per a la molècula ió hidrogen.

Escrivim l'hamiltonià de l' H_2^+ en unitats atòmiques², 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 and 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 en siga molt més petita. Aleshores, en una aproximació d'ordre zero, rebutgem aquests termes d'energia cinètica nuclear en l'hamiltonià $\hat{\mathcal{H}}$, Eq. (5.1), obtenint 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 rescrivim 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

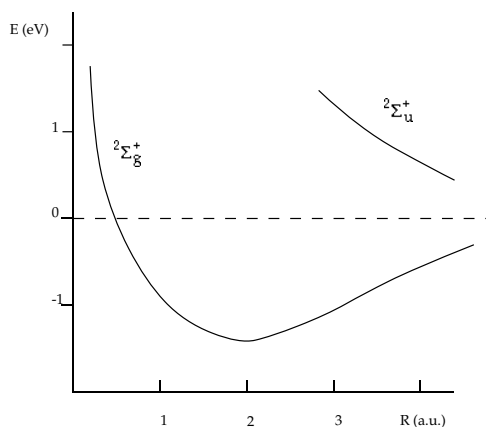


Figura 5.2: Energia electrònica de l' H_2^+ vs. la distància interatòmica.

tan sols difereix un 5% respecte de l'experimentació.

Una aproximació més completa al problema és l'anomenada aproximació de Born-Oppenheimer³ que bàsicament consisteix en cercar una solució per a l'hamiltonià complet $\hat{\mathcal{H}}$, eq. (5.1), en la forma $\Psi(R, r) = \Phi_R(r)\chi(R)$, on $\Phi_R(r)$ és funció pròpia de l'hamiltonià $\hat{\mathcal{H}}_{el}$, eq. (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 escrigam 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 paràmetres i r com variables. Aquesta és una classificació purament formal que no afecta la matemàtica.

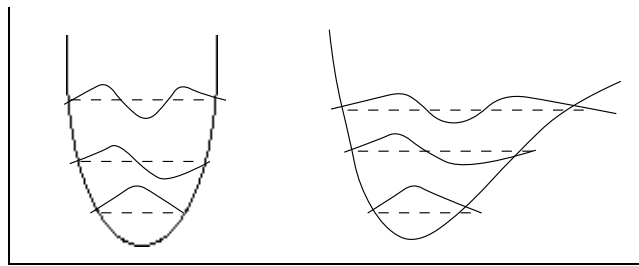


Figura 5.3: Estats vibracionals més baixos d'un oscil·lador harmònic i d'un potencial $E_{el}(R)$.

Multipliquem per $\Phi_R(r)^*$ i integrem sobre les coordenades dels electrons. Amb (5.4), (5.6) i tenint en compte la condició de normalització $\langle \Phi_R(r) | \Phi_R(r) \rangle_r = 1$,

$$\begin{aligned} E_{el}(R) \chi(R) < \Phi_R(r) | \Phi_R(r) >_r + \hat{T}_N \chi(R) < \Phi_R(r) | \Phi_R(r) >_r \approx \\ &\approx E \chi(R) < \Phi_R(r) | \Phi_R(r) >_r \end{aligned} \quad (5.8)$$

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 l'aproximació de Born-Oppenheimer afirmem 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. Aquesta afirmació cal matisar-la 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, dintre cada estat electrònic, hom pot reconèixer una clara estructura vibracional i rotacional que pot ser fàcilment interpretada en base a 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, entre estats d'espín nuclear per radiofreqüències, etc. Com a il·lustració presentem els estats vibracionals més baixos d'un oscil·lador harmònic i els corresponents a un potencial $E_{el}(R)$ típic.

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. eq. (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 interelectròniques 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 vam resoldre el problema d'un electró en el camp potencial del nucli, no vam utilitzar les funcions de l'hidrogen per als àtoms polieletrònics (vam proposar orbitals de Slater al seu lloc o, de vegades, simplement s'utilitzen funcions gaussianes). Sí que vam tenir en compte 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:

$$\hat{\mathcal{H}} = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_{\mu} \nabla_{\mu}^2 + \sum_{\mu > \nu} \frac{1}{r_{\mu\nu}}}_{\hat{\mathcal{H}}_0} - \underbrace{\sum_{\mu, k} \frac{z_k}{r_{\mu k}}}_{\hat{\mathcal{H}}_1} \quad (5.12)$$

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 $[\hat{\mathcal{H}}_1, \hat{L}_z] = 0$.

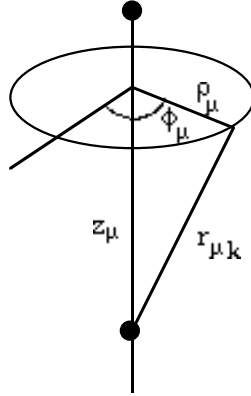


Figura 5.4: Coordenades cilíndriques.

Tenim que⁶:

$$r_{\mu k} = \sqrt{z_{\mu}^2 + \rho_{\mu}^2} \quad (5.13)$$

$$\hat{L}_{z\mu} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi_{\mu}} \quad (5.14)$$

⁶Noteu que en (5.13) z_{μ} fa referència a la coordenada z de l'electró μ .

Aleshores, òbviament $[\hat{\mathcal{H}}_1, \hat{L}_{z\mu}] = 0$, i, en conseqüència,

$$[\hat{\mathcal{H}}_1, \hat{L}_z] = 0 \quad (5.15)$$

En canvi, podem comprovar que $[\hat{\mathcal{H}}_1, \hat{L}^2] \neq 0$. Únicament el nombre quàntic associat a la component z , $\Lambda = 0 \pm 1 \pm 2 \dots$ és un bon nombre quàntic per a molècules diatòmiques⁷. 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 centre-simètrica, 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 centre-simètriques 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.⁸ 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 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. Considerem igualment l'acoblament orbital $\pi \otimes \pi = \Sigma^+ + [\Sigma^-] + \Delta$ i el d'espín $1/2 \otimes 1/2 =$

⁷Per 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 irreduïbles de K_h (que són precisament les autofuncions $\{Y_{LM}\}$, de $\hat{L}^2$). Aleshores, no podrà ser possible que $[\hat{\mathcal{H}}_1, \hat{L}^2] = 0$. Al contrari, la simetria axial es manté: $[\hat{\mathcal{H}}_1, \hat{L}_z] = 0$. Com que les representacions irreduïbles de $C_{\infty v}$ o $D_{\infty h}$ són bidimensionals (excepte Σ ($\Lambda = 0$)) i les bases d'aquestes representacions irreduïbles (ϕ_Λ , $\phi_{-\Lambda}$) són pròpies de $\hat{L}_z$, caldrà que l'energia siga funció del mòdul $|\Lambda|$ del nombre quàntic associat amb $\hat{L}_z$.

⁸Cal tenir present que els MOs venen etiquetats pel mòdul del número quàntic Λ de la component z del moment angular i que 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 $\Lambda = 0$, $\Psi_A = e^{i\Lambda\alpha_1}e^{-i\Lambda\alpha_2} - e^{-i\Lambda\alpha_1}e^{i\Lambda\alpha_2}$ 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^+ .

$1 + [0]$. El principi de Pauli però 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 la qual cosa els termes a que 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, sec. 5.2.3. Com 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 de la forma:

$$\psi = c_A\phi_A + c_B\phi_B \quad (5.16)$$

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 c_A i igualem a zero. Derivem a continuació parcialment (5.18) respecte c_B i igualem a zero. Obtenim 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:

$$\begin{bmatrix} (H_{AA} - E) & (H_{AB} - S_{AB}E) \\ (H_{AB} - S_{AB}E) & (H_{AA} - E) \end{bmatrix} = 0 \quad (5.20)$$

la qual cosa 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 per separat⁹).

A la vista del teorema de McDonald, Cap. 3, podrien intentar cercar, variacionalment, estats excitats. Per a aquesta finalitat farem ús d'orbitals àtomics excitats.

A la sec. 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:

⁹Un 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.

$$\begin{aligned}
\sigma_g(1s) &= 1s_A + 1s_B \\
\sigma_u(1s) &= 1s_A - 1s_B \\
\sigma_g(2s) &= 2s_A + 2s_B \\
\sigma_u(2s) &= 2s_A - 2s_B \\
&\vdots \\
\sigma_g(2p_z) &= 2p_{zA} + 2p_{zB} \\
\sigma_u(2p_z) &= 2p_{zA} - 2p_{zB} \\
&\vdots \\
\pi_g(2p_x) &= 2p_{xA} - 2p_{xB} \\
\pi_g(2p_y) &= 2p_{yA} - 2p_{yB} \\
\pi_u(2p_x) &= 2p_{xA} + 2p_{xB} \\
&\vdots
\end{aligned} \tag{5.23}$$

Si utilitzem els orbitals (5.23) com 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 simetries¹⁰:

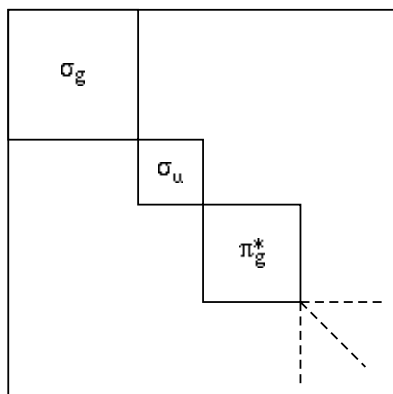


Figura 5.5: Determinant variacional expandit en una base de SOs.

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 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 ($\sigma_g(2s)$,

¹⁰Una explicació d'aquest fet la podeu trobar en la secció *Integrals que s'anul·len* dels apunts de *Teoria de grups de simetria*.

$\sigma_g(2s)$), (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 (cap. 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 (5.6)). Cal fer notar que el diagrama (5.6) és el diagrama de MOs de la molècula H_2^+ (!).

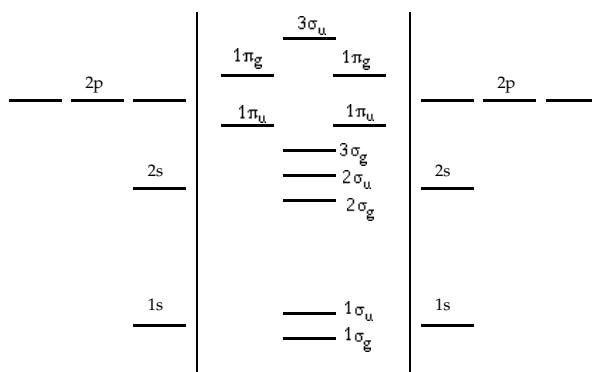


Figura 5.6: Diagrama d'energies d'orbitals moleculars.

En perfecte paral·lisme amb el model de partícules independents per a àtoms polieletrònics, un model similar per a molècules diatòmiques ens porta també al concepte de *configuració de MOs* però per a molècules. La qual cosa, traduïda al llenguatge elemental de la química general vol dir: posar fletxes, de dos en dos ($\uparrow\downarrow$), en cada orbital. Tantes fletxes com electrons hi ha a la molècula.

Una última cosa: com una conseqüència del fet que les energies orbitals dels distints àtoms polieletrònics són distintes (a causa de la distinta càrrega nuclear que tenen el diferents àtoms), l'ordenació de les energies dels MOs també podran 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'inrevés¹¹.

¹¹Per a més detalls sobre aquestes qüestions vegeu e.g. Lowe[6] o Pilar[8].

5.3.2 La molècula H_2 . Correlació electrònica en molècules

La molècula d' H_2 juga el mateix paper en molècules que juga l'àtom d'heli 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:

$$\Psi(\tau_1, \tau_2) = \sigma_g(r_1)\sigma_g(r_2)\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) - \beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)] \quad (5.24)$$

on, recordem $\sigma_g = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}(s_A + s_B)$.

Reescrivim la part orbital de (5.24), especificant els AOs,

$$\Phi^{MO}(r_1, r_2) = \frac{1}{2(1+S)} \underbrace{[s_A(r_1)s_A(r_2) + s_B(r_1)s_B(r_2)]}_{\Phi_{ion}} + \underbrace{[s_A(r_1)s_B(r_2) + s_B(r_1)s_A(r_2)]}_{\Phi_{cov}} \quad (5.25)$$

L'equació (5.25) ens fa veure 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, eq. (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:

$$\Phi^{VB}(r_1, r_2) = N(s_A(r_1)s_B(r_2) + s_B(r_1)s_A(r_2))(\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) - \beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)) \quad (5.26)$$

El subíndex VB (*valence bond*) fa referència a l'anomenada teoria d'enllaços de valència de Heitler-London¹².

¹²La generalització de Slater-Pauling d'aquest mètode, consisteix bàsicament a assignar

Hom podria obtenir una millor funció per a l'estat fonamental de l' H_2 amb l'ajut d'un paràmetre variacional addicional. Escrivim:

$$\Psi = \Psi_{cov} + \lambda \Psi_{ion} \quad (5.27)$$

El paràmetre variacional λ serà diferent per a cada valor de la distància internuclear. En particular, el principi variacional ha de conduir a $\lambda(R = \infty) = 0$. 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 fossen partícules independents, la funció MO eq. (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 fos major (per exemple si la càrrega dels electrons fos el doble) l'ocurrència de distribucions electròniques iòniques seria altament improbable. La situació física real fa que hi haja una correlació del moviment dels electrons determinada (major a menor distància interatòmica. Zero si $R \rightarrow \infty$), la qual és responsable d'un 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 $[(s_A \alpha p_A \beta)(s_B \alpha p_B \beta)]$ ¹³.

5.4 Molècules poliatòmiques

El tractament MO per a molècules poliatòmiques segueix el mateix patró que per a diatòmiques:

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. 169ss o Pilar[8] p. 514ss.

¹³Per a una primera aproximació al problema de la correlació electrònica recomanem la lectura de l'article de Spiegelmann et al.[10] que referenciem a final de capítol.

1. Calculem els SOs (orbitals de simetria) a partir dels AOs. La simetria a la qual fem referència és la de l'esquelet molecular¹⁴.
2. Elegim la configuració electrònica molecular (funció d'ordre zero).
3. Apliquem Hartree-Fock o qualsevol altre mètode variacional de càlcul.

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 abundar 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 atòmiques. 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 del 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 dona lloc a una estat excitat del BF_3 .

Hi ha un concepte que ens pot ajudar a reconèixer quina ha d'ésser la configuració de l'àtom en la molècula. El concepte en qüestió és el d'hibridació. En l'exercici de la secció 5.3.1 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 són substituïts per orbitals dirigits segons les direccions dels enllaços. Per exemple, la configuració del nitrogen a l'estat fonamental de l'amoniac, 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 $\{\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4\}$ ¹⁵. Aquests HOs són orbitals dirigits des del nitrogen cap els vèrtexs d'un hipotètic tetraedre circumscribit. La relació entre uns i altres orbitals ve donada, en aquest

¹⁴L'adaptació d'una base d'orbitals a la simetria molecular pot ser realitzada amb l'ajut d'operadors de projecció sobre les representacions irreduïbles 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.

¹⁵Als apunts de *Teoria de grups de simetria* podeu trobar una manera sistemàtica de construir els orbitals híbrids (HOs).

cas, per:

$$\begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \\ \phi_4 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2s \\ 2p_x \\ 2p_y \\ 2p_z \end{pmatrix} \quad (5.29)$$

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 tingués una hibridació que dirigira tres enllaços cap a tres dels vèrtexs d'un imaginari tetraedre circumscrit i un parell solitari d'electrons cap a l'altre vèrtex¹⁶. Aquesta és la hibridació tipus¹⁷ sp^3 . En conseqüència, la configuració del nitrogen és $1s^2 2s 2p^3$.

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 , que diem implicats en els enllaços múltiples:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_\sigma^0 + (\hat{\mathcal{H}}_\pi^0 + \hat{\mathcal{H}}_{\sigma\pi}) = \hat{\mathcal{H}}_\sigma^0 + \hat{\mathcal{H}}_\pi \quad (5.30)$$

on,

$$\begin{cases} \hat{\mathcal{H}}_\sigma^0 = -\frac{1}{2} \sum_{\mu}^{n_\sigma} \nabla_\mu^2 - \sum_{\mu}^{n_\sigma} \sum_k^K \frac{z_k}{r_{\mu k}} + \sum_{\mu < \nu}^{n_\sigma} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \\ \hat{\mathcal{H}}_\pi^0 = -\frac{1}{2} \sum_{\mu}^{n_\pi} \nabla_\mu^2 - \sum_{\mu}^{n_\pi} \sum_k^K \frac{z_k}{r_{\mu k}} + \sum_{\mu < \nu}^{n_\pi} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \\ \hat{\mathcal{H}}_{\sigma\pi} = \sum_{\mu}^{n_\sigma} \sum_{\nu}^{n_\pi} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \end{cases} \quad (5.31)$$

Definim l'operador monoelectrònic $\hat{h}_\mu^{core}$:

$$\hat{h}_\mu^{core} = -\frac{1}{2} \nabla_\mu^2 - \sum_k^K \frac{z_k}{r_{\mu k}} + \sum_{\nu}^{n_\sigma} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \quad (5.32)$$

¹⁶Cosa que explicaria la presència del moment dipolar molecular.

¹⁷Les 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.

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 d' $\hat{H}_{\mu}$ hi ha termes bielectrònics. En essència, el mètode Hückel assumeix que hi ha un operador efectiu monoelèctric, $\hat{h}_{\mu}^{eff}$, que pot reemplaçar $\hat{H}_{\mu}$ (polieletrònic). L'expressió d' $\hat{h}_{\mu}^{eff}$ pot ser tan complexa com es vulga. A la teoria Hückel no s'especifica cap expressió per a $\hat{h}_{\mu}^{eff}$. Simplement s'afirma la seua existència i, atès que no es coneix la seua 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 -elèctrica de les molècules orgàniques. Com al llarg del curs hem fet ús reiterat d'aquest mètode, una volta presentada la seua justificació física, no entrarem en més detalls¹⁸. Afegim, però, algunes definicions importants.

Densitat de càrrega atòmica: és la mesura de la quantitat de càrrega π -elèctrica 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:

$$P_{AB}^{\pi} = \sum_i^{nocc} n_i c_{iA}^* c_{iB} \quad (5.35)$$

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 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

¹⁸Vegeu e.g. Wagnière[11], Murrell i Harget[7], Pilar[8], etc., si esteu interessats a estudiar mètodes π -elèctrics que inclouen, d'alguna manera, la correlació elèctrica.

incloem el valor β , es corresponen amb els dobles enllaços 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 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 del radical al·lil, així com el 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:

$$\begin{array}{ll} \Psi_6 = |\phi_2\phi_3^2\rangle & -2\sqrt{2} \\ \Psi_5 = |\phi_2^2\phi_3\rangle & -\sqrt{2} \\ \Psi_4 = |\phi_1\phi_3^2\rangle & -\sqrt{2} \\ \Psi_3 = |\phi_1\phi_2\phi_3\rangle & 0 \\ \Psi_2 = |\phi_1^2\phi_3\rangle & \sqrt{2} \\ \Psi_1 = |\phi_1\phi_2^2\rangle & \sqrt{2} \\ \Psi_0 = |\phi_1^2\phi_2\rangle & 2\sqrt{2} \end{array}$$

- Propietats de l'estat fonamental $\Psi_0 = |\phi_1^2\phi_2\rangle$ (anomenem B a l'àtom central):

$$q_A = q_B = q_C = 1$$

$$P_{AB} = P_{BC} = 0.71; P_{AC} = 0$$

$$\mu_x = \mu_y = \mu_z = 0$$

- Propietats de l'estat $\Psi_1 = |\phi_1\phi_2^2\rangle$

$$q_A = q_C = 1.25; q_B = 0.5$$

$$P_{AB} = P_{BC} = 0.35; P_{AC} = -0.75$$

$$\mu_x = \mu_z = 0; \mu_y = 1.68D$$

- Possibles transicions espectrals des de l'estat fonamental.

configuració	orbitals	Energia (β)	$\bar{\nu}$ ($\text{\AA}$)
$\Psi_0 \rightarrow \Psi_1$	$\phi_1 \rightarrow \phi_2$	$\sqrt{2}$	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).

$$\mu_x(\phi_1 \rightarrow \phi_2) = \mu_x(\phi_2 \rightarrow \phi_3) = -4.1D$$

$$\mu_x(\phi_1 \rightarrow \phi_3) = 0$$

$$\mu_y(\phi_1 \rightarrow \phi_2) = \mu_y(\phi_2 \rightarrow \phi_3) = 0$$

$$\mu_y(\phi_1 \rightarrow \phi_3) = -1.68D$$

$$\mu_z(\phi_i \rightarrow \phi_j) = 0 \quad \forall i, j$$

Hi haurà, aleshores, absorció a 3653 $\text{\AA}$ amb polarització X (perquè $\mu_y = \mu_z = 0$), 1826 $\text{\AA}$ amb polarització Y ($\mu_x = \mu_z = 0$) i a 913 $\text{\AA}$ amb polarització Y ($\mu_x = \mu_z = 0$).

Amb ajuda d'un programa de llenguatge simbòlic (MATHEMATICA o MAPPLE) podreu fàcilment diagonalitzar 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 (corriments al roig) si protonem naftalè. Mostreu que hi ha un efecte hipsocròmic (corriments 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 va acompanyada per transferència de càrrega des de l'anell de 5 carbonis fins l'anell de 7 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 ordre de 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 la present 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 que li afegim una xarxa de nuclis que poden causar la seua dispersió. 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 aplega 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 als electrons en el seu moviment.

Considerem un cristall monodimensional de constant de xarxa a al que s'aproxima un feix d'electrons,

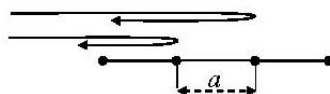


Figura 5.7: Reflexions de Bragg en un cristall monodimensional.

Per a 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 tinguem una interferència constructiva.

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 a la posició del primer nucli, $x + a$ a la del segon, $x + 2a$ al tercer ... i anomenem t al temps. En cada punt del espai-temps (x, t) es superposen les ones que reboten en tots els nuclis. Per a que la interferència siga constructiva cal que les ones que reboten estiguin en fase. Si anomenem Δt al temps que tarda l'ona que rebota en un nucli en aplegar 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 solucions de la seua equació dona 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 en front 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 a entendre aquestes condicions de contorn (anomenades de Born-von Karman) considerem un cristall finit circular de longitud L que es tanca sobre ell mateix. Cal imposar la condició de contorn periòdica $\Psi(x) = \Psi(x + L)$ per a 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:

$$\Psi(x) = \Psi(x + L) \Leftrightarrow e^{ikx} = e^{ik(x+L)} \Rightarrow e^{ikL} = 1$$

$$\Rightarrow kL = 2\pi m, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$$

$$\text{Aleshores, } \Psi_m = \sqrt{\frac{1}{L}} e^{i2\pi mx/L}, \quad E_m = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 m^2, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$$

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 infinit formant una banda contínua d'energia (Fig. 5.8):

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2, \quad k = \frac{2\pi}{L} (m_x, m_y, m_z), \quad m_i = 0 \pm 1 \pm 2 \dots$$

Considerem ara l'efecte d'afegir una xarxa monodimensional de constant de xarxa a . L'ona e^{ikx} que descriu l'electró lliure es troba en front 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

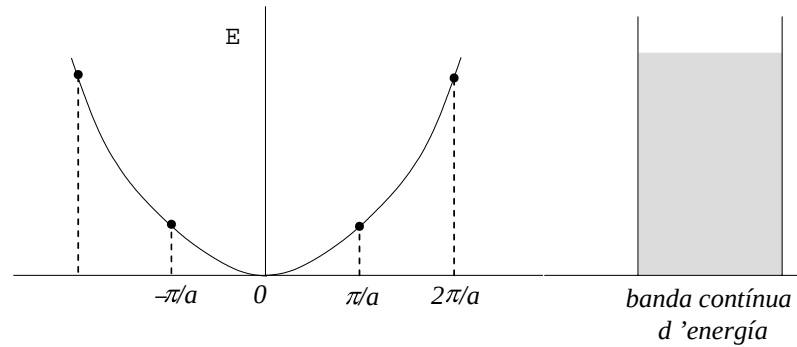


Figura 5.8: Electrò lliure: energia vs. k .

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 parabola $E(k)$, s'obrin finestres (gaps) d'estats prohibits (Fig. 5.9).

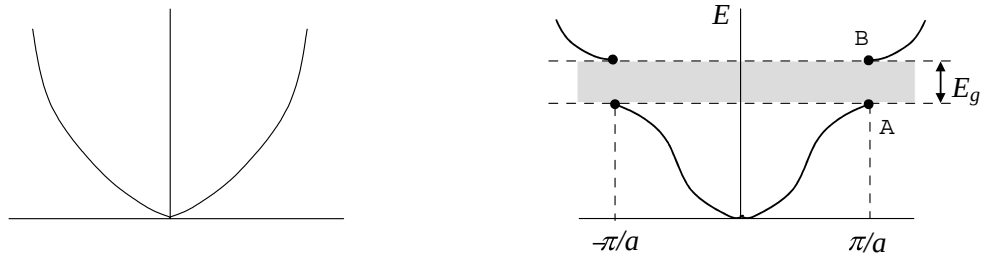


Figura 5.9: Electrò sotmès a un potencial periòdic: energia vs. k .

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 de 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 reflexada i, aleshores, passarà a tenir $k = -\frac{\pi}{a}$, la qual, a la vegada serà reflexada amb $k = \frac{\pi}{a}$, etc. L'ona inicial i l'ona reflexada es superposen donant lloc a una ona estacionària. Però a partir

de dues ones viatgeres degenerades $e^{\pm i k x}$ (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:

$$\begin{aligned}\Psi_1 &= \sqrt{\frac{1}{L}}(e^{i\frac{\pi}{a}x} + e^{-i\frac{\pi}{a}x}) = \frac{2i}{\sqrt{L}} \sin \frac{\pi}{a}x \\ \Psi_2 &= \sqrt{\frac{1}{L}}(e^{i\frac{\pi}{a}x} - e^{-i\frac{\pi}{a}x}) = \frac{2}{\sqrt{L}} \cos \frac{\pi}{a}x\end{aligned}$$

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 com aquest potencial trenca la degeneració. Com 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

$$V_{11} = \int \Psi_1 V(x) \Psi_1 dx = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{2V_0}{L} \int \sin(\frac{\pi}{a}x) \cos(\frac{2\pi}{a}x) \sin(\frac{\pi}{a}x) dx = V_0/2.$$

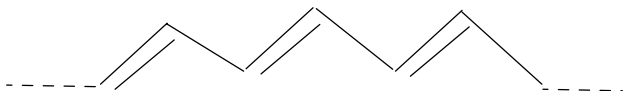
Anàlogament $V_{22} = -V_0/2$ i $V_{12} = V_{21} = 0$. La substitució en el determinant ens proporciona les energies de primer ordre que són $E^{(1)} = \pm V_0/2$.

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 fos 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 mes o menys parabòlic fins a $k \approx 2\frac{\pi}{a}$, on succeix 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 es té amb el mètode Huckel 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 D el desenvolupem 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 son altra cosa 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 5.10), presenten ondulacions dintre l'interval (-2,2) i després creixen/decreixen ràpidament, mai tornant a tallar l'eix d'ordenades. Les ordres Mathematica per 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'abcisses ocòrruen sempre dintre l'interval (-2,2) suggereix el canvi $x = 2 \cos \theta$ per a trobar les solucions de $D_n(x) = 0$.

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: $D_N = \frac{\sin(N+1)\theta}{\sin \theta}$.

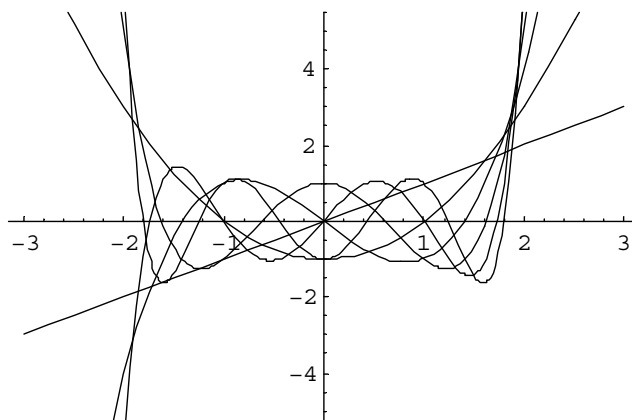


Figura 5.10: Representació gràfica dels primers polinomis de Tchebichev.

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 és també assolible, 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 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 , exhaustint-les totes. Aleshores, com 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 que dona 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, be perquè siga lliure, be 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 donant 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, obrint-se gaps en l'esmentat continu energètic. Per suposat, en l'interval d'energies que va des del màxim del valor del potencial periòdic fins 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 traiter 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*, Springer-Verlag, Berlin, 1976.

Capítol 6

Qüestions i problemes apareguts en examens

6.1 Algunes dades d'interés

- Integral

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$$

- Limit

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\sin x}{x} = 1$$

- Relacions trigonomètriques

$$\cos(a \pm b) = \cos a \cos b \mp \sin a \sin b; \quad \cos(a + b) + \cos(a - b) = 2 \cos a \cos b$$

$$\sin(a \pm b) = \sin a \cos b \mp \sin b \cos a; \quad \sin(a + b) + \sin(a - b) = 2 \sin a \cos b$$

- Element diferencial en coordenades esfèriques

$$dv = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$$

6.2 Qüestions i problemes

1. (set97) Indiqueu i justifique breument quines d'entre les següents afirmacions són veritat i quines són falses. (Cas que una afirmació siga falsa, la millor justificació és un contraexemple).

- La funció d'estat és sempre una funció pròpia de l'hamiltonià.
 - Qualsevol combinació lineal de funcions pròpies de l'hamiltonià és una funció pròpia de l'hamiltonià.
 - 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 vèlues pròpies d' $\hat{A}$.
 - Si dos operadors no commuten, no poden tenir cap funció pròpia comuna.
 - La funció d'estat de sistemes estacionaris no conté la variable temps.
2. (feb98) Indiqueu i justifiqueu breument quines d'entre les següents afirmacions són veritat i quines són falses. (Cas que una afirmació siga falsa, la millor justificació és un contraexemple).
- Les funcions pròpies d'un operador hermític són sempre ortogonals.
 - El principi de Heisenberg impossibilita el coneixement exacte del moment lineal d'una partícula confinada a una caixa de longitud L .
 - El principi de Heisenberg impossibilita el coneixement exacte de la posició d'una partícula confinada a una caixa de longitud L .
 - Si dos operadors commuten, de segur que el coneixement simultani exacte de les magnituds físiques associades és possible en qualsevol sistema.
3. (feb96) Apliqueu les regles de quantificació de Sommerfeld-Wilson a un oscil·lador harmònic simple (una partícula de massa m sotmesa a una força $F = -kx$). Deduiu l'equació per a les energies permeses d'aquest oscil·lador harmònic. (Ajuda: $\int_0^a \sqrt{a^2 - x^2} dx = \frac{\pi}{4} a^2$).
4. (set96) Apliqueu les regles de quantificació de Sommerfeld-Wilson a un rotor rigid de moment d'inèrcia I . Deduiu l'equació per a les energies permeses d'aquest rotor.
5. (juny98) Regla de quantificació de Somerfeld-Wilson i l'oscil·lador harmònic simple: Aquest problema està parcialment resolt en classe. Es demostra que l'àrea A entre dues el·lipses consecutives, $A = (\oint p dx)_{n+1} - (\oint p dx)_n$, val, precisament, la constant de Planck h .
 Sabeu que l'energia dels estats estacionaris de l'oscil·lador harmònic ve donada per $E = h\nu(n + \frac{1}{2})$, $n=0,1,2,3,\dots$. També sabeu que l'energia de la partícula a una caixa ve donada per $E = \frac{h^2}{8mL^2}n^2$, $n=1,2,3,\dots$. 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) ($E = \frac{\hbar^2}{2I} m^2$, $m = 0 \pm 1 \pm 2 \dots$).

6. (set98) Apliqueu les regles de quantificació de Sommerfeld-Wilson, $\oint p dx = nh$, i justifiqueu el postulat de Bohr de quantificació del moment angular.
7. (feb07) Dedueix el postulat de Bohr $L_z = n\hbar$
 - A partir del principi de quantificació de l'acció $\oint p dx = nh$
 - A partir de la relació de DeBroglie
8. (feb00) 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.
9. (feb99) 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 nm = 10^{-9} m.
10. (feb96) Diem que un operador $\hat{Q}$ és hermític si i sols si:

$$\int \psi_i^* \hat{Q} \psi_j dx = \int (\hat{Q} \psi_i)^* \psi_j dx \quad (6.1)$$

açò mateix s'expressa, en notació de Dirac, com:

$$\langle \psi_i | \hat{Q} | \psi_j \rangle = \langle \psi_j | \hat{Q} | \psi_i \rangle^* \quad (6.2)$$

Demostreu que els valors propis de $\hat{Q}$ són reals.

11. (des06) Defineix
 - Adjunt d'un operador.
 - Operador hermític.
 - Demostra que $\hat{P} = \frac{d}{dx}$ no és hermític.
 - Demostra que $\hat{Q} = i \frac{d}{dx}$ sí que ho és.
 Nota: considera $\hat{P}$ i $\hat{Q}$ definits en espais de funcions contínues, derivables i quadràticament integrables.

12. (Problema de profundització. Seminari 1999) Considera el problema de la partícula a una caixa monodimensional de longitud unitat i potencial zero. Calcula l'autovalor exacte d'energia corresponent a l'estat fonamental de l'esmentat problema. Calcula l'autovalor del quadrat de l'operador hamiltonià. Considera ara la funció aproximada no normalitzada $\Psi_0 = x(1-x)$ corresponent a l'estat fonamental. Calcula el valor mitjà de l'operador hamiltonià i del seu quadrat. Compara aquests resultats amb els anteriors.

En lloc de calcular les integrals com ho has fet adés, expandeix 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 calcula les integrals $H_{ij} = \langle \phi_i | \hat{H} | \phi_j \rangle$. A partir d'elles i dels coeficients de l'expansió de la funció $\Psi_0 = x(1-x)$ en aquesta base, calcula el valor mitjà de l'operador hamiltonià i del seu quadrat. Tot seguit, tenint en compte que $\hat{H}$ és hermític i que les funcions que treballem són reals, considera que: $\langle \psi | \hat{H}^2 | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{H} \hat{H} | \psi \rangle = \langle \hat{H} \psi | \hat{H} \psi \rangle = \langle \psi | \hat{H} | \xi \rangle = \langle \xi | \hat{H} | \psi \rangle = \langle \hat{H} \psi | \hat{H} \psi \rangle$. Aleshores, amb la funció normalitzada $\Psi_0 = N x(1-x)$, calcula el valor mitjà del quadrat del operador hamiltonià utilitzant l'expressió: $\langle \hat{H} \Psi_0 | \hat{H} \Psi_0 \rangle$. Et sorprenen els resultats?

En cas afirmatiu contesta 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 tens clar, considera l'operador energia cinètica en una dimensió $\hat{T} = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2}$. Considera 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 qualsevol de grau n . Comprova l'hermiticitat de $\hat{T}$ i de $\widehat{T^2}$. Considera després l'espai de funcions expandit per les funcions circulars $\{\sin(n\pi x)\}$ amb $n \leq 10$. Comprova l'hermiticitat de $\hat{T}$ i de $\widehat{T^2}$.

Ara segurament ja estaràs en disposició de contestar correctament la pregunta: $\hat{T} = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2}$ representa sempre la magnitud física energia cinètica?

13. (set98) Demostreu, a partir de l'equació de Schrödinger, $i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi$,

l'anomenada equació quàntica de moviment:

$$\frac{d}{dt} \langle \Phi_1 | \hat{O} | \Phi_2 \rangle = \langle \Phi_1 | \frac{\partial \hat{O}}{\partial t} | \Phi_2 \rangle - \frac{i}{\hbar} \langle \Phi_1 | [\hat{O}, \hat{H}] | \Phi_2 \rangle$$

14. (juny96) Demostreu que

- (a) $\frac{d\langle x \rangle}{dt} = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{\mathcal{H}}, x] \rangle$.
- (b) $[\hat{\mathcal{H}}, x] = -\frac{i\hbar}{m} \hat{p}$ amb la qual cosa: $m \frac{d\langle x \rangle}{dt} = \langle \hat{p} \rangle$.

15. (feb97) Demostreu que $[\hat{p}, x] = -i\hbar$

16. (feb97) Demostreu que $[\hat{T}, x] = -\frac{i\hbar}{m} \hat{p}$; $[\hat{V}(x), x] = 0$

17. (feb97) Demostreu que $[\hat{p}, \hat{V}(x)] = -i\hbar \frac{\partial V}{\partial x}$; $[\hat{p}, \hat{T}] = 0$

18. (feb99) 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 succeeix: $\hat{A}|a\rangle = \lambda_a|a\rangle$, aleshores $|a\rangle$ és també autofunció de l'operador $e^{\hat{A}}$. Determineu-ne l'autovalor.

19. (feb99) Imagineu la funció $f(x) = 2\cos x + 4$. Aquesta funció pot expandir-se en la base completa infinito-dimensional dels polinomis: $f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n x^n$. Calculeu c_0, c_1 i c_2 .

20. (juny99) 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 seva 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.

21. (set99) 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 $p < q$. Demostrea el cas particular $m = 1$ de la fórmula anterior.

22. (set99) Un important resultat de l'aplicació exponencial és: $e^a e^b = e^{a+b}$. Recorda que $e^x = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^k}{k!}$. Demostrea que cal que $[a, b] = 0$ per a que siga cert que $e^a e^b = e^{a+b}$. Segueix el següent procediment:

- (a) Demuestra que cal que $[a, b] = 0$ per a que siga cert que $a^2 + b^2 + 2ab = (a + b)^2$.
De manera semblant podries demostrar (**NO** es demana que ho demostres ara!) que cal que $[a, b] = 0$ per a 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) Ara utilitza el resultat general anterior per a concloure que $e^a e^b = e^{a+b}$ sempre que $[a, b] = 0$.

23. (set00)

- Comproveu que l'operador de translació: $\hat{T}_a f(x) = f(x + a)$ ve donat per la fórmula $\hat{T}_a = e^{\hat{O}_a}$ on $\hat{O}_a = a \frac{d}{dx}$.
- 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 $[\hat{T}_a, x]$.
Ajuda: $e^x = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^k}{k!}$.

24. (feb07) Considera una ona estacionària clàssica amb una dependència temporal harmònica: $y(x, t) = f(x) \cos \omega t$.

- Substitueix 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 troba l'equació clàssica de l'ona estacionària, $\frac{d^2 f(x)}{dx^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} f(x)$
- Substitueix la relació de DeBroglie en aquesta equació.... Quina equació resulta?

Ajudes: $v = \frac{\lambda}{T} = \frac{\lambda \omega}{2\pi}$; $p = \sqrt{2m(E - V)}$.

25. (set96)

- 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: carrega de l'electró $1.6022 \cdot 10^{-19} C$, massa de l'electró $9.11 \cdot 10^{-31} Kg$, $h = 6.6 \cdot 10^{-34} J \cdot sec$).
- 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.

26. (set98) Perquè el principi de Heimsenberg impossibilita el coneixement exacte del moment lineal d'una partícula confinada a una caixa de longitud L ?
27. (feb99) Quina és la màxima precisió en la que 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: $\hbar = 6.626 \cdot 10^{-34}$ J s.
28. (des06) Considera una partícula en una caixa monodimensional, en el n -èssim estat quàntic. Calcula l'expressió que proporciona la probabilitat de trobar la partícula en la primera quarta part de la caixa ($0 \leq x \leq L/4$). Particularitza-ho per a $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$.
29. (juny99) Considereu una partícula amb un nombre quàntic n confinada en una caixa unidimensional de longitud L . (a) Calculeu la probabilitat de trobar la partícula en la primera quarta part de la caixa. (b) Determineu el valor particular n per al qual aquesta probabilitat és màxima. (c) Determineu el límit clàssic $n \rightarrow \infty$ d'aquesta probabilitat i discutiu breument si el resultat és clàssicament esperable.
30. (set00) El límit ($n \rightarrow \infty$) de la funció de la partícula a una caixa, $\Psi = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin(\frac{n\pi}{L}x)$, és una constant $\Psi = C$. Calculeu C i indiqueu el significat físic de $|C|^2$.
31. (juny96) Un sistema està descrit per la funció $\Psi = Ne^{-ax^4}$ i té energia $E = 0$. Quina és la forma del potencial $V(x)$?
32. (set97) Si $\Psi = e^{-\frac{x^2}{2}}$ és cert autoestat d'un sistema amb energia $1/2$ u.e. ($\hbar = m = 1$),
- Trobeu el potencial $V(x)$ a que està sotmés el sistema.
 - Pot presentar aquest sistema algun estat estacionari de menor energia que l'estat Ψ esmentat abans?. Justifica la resposta.
33. (juny98) 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 $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2}$?

34. (feb07) Un sistema està descrit per la funció $\Psi = Ne^{-ax^2}$ i té energia $E = 0$. Determina la forma del potencial $V(x)$.
35. (feb98) El primer postulat de la mecànica quàntica afirma que l'estat $\Psi(r, t)$ d'un sistema ha d'ésser 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 sabent que l'energia dels estats estacionaris de l'hidrogen ve donada per la fórmula $E = -\frac{1}{2} \frac{1}{n^2}$ a.u.
36. (set00) Fiqueu un contra exemple 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".
37. (juny97) Siguen ϕ_1 i ϕ_2 les funcions per a una partícula en una caixa monodimensional de longitud unitat corresponents a $n = 1$ i $n = 2$, respectivament. Si hi ha un electró en cadascun d'aquests orbitals, la part espacial del triplet i singulet són, respectivament:

$$\psi_A = \sqrt{2}/2(\phi_1\phi_2 - \phi_2\phi_1); \psi_S = \sqrt{2}/2(\phi_1\phi_2 + \phi_2\phi_1)$$

Imagineu que la partícula 1 està dins d'un interval dx al voltant de $x = 0.25$ i la partícula 2 dins d'un interval dx al voltant de $x = 0.255$. Mostreu que $\psi_A(x_1 = 0.25; x_2 = 0.255)$ és molt petita, mentre que $\psi_S(x_1 = 0.25; x_2 = 0.255)$ és gran. Justifiqueu el diferent resultat assolit en base al principi de Pauli.

38. (set00) 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 ($n_x = 1; n_y = 2$).
39. (feb96) Demostreu que $\langle \Psi_v | \xi | \Psi_{v'} \rangle = \delta_{v, v \pm 1}$ (Regla de selecció vibracional).
40. (set96) Calculeu l'energia cinètica mitjana d'un oscil·lador armònic en un estat amb nombre quantic v . (Dades: $b = \frac{1}{\sqrt{2}}(\xi + \frac{d}{d\xi})$, $b^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(\xi - \frac{d}{d\xi})$, $\mathcal{H} = \hbar\omega(b^+b + \frac{1}{2})$, $\xi = x\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$, $T = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$).

41. (set98) 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, $\Psi_0 = \pi^{-1/4} e^{-x^2/2}$. Determineu Ψ_2 .
42. (set99) Calculeu els autovalors d' $\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 + bx$. Ajuda: Escriuiu 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 $(ay + b)^2 - b^2 = a^2 y^2 + 2aby$).
43. (set00) 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).
44. (set00) Hi ha algun valor de β per al qual $\Psi(x) = (\frac{\beta^3}{9\pi})^{1/4} (4\beta x^3 - 3x) e^{-\beta x^2}$ és una autofunció de l'hamiltonià de l'oscil·lador harmònic? Descriu (i aplica) un procediment que et permeti esbrinar si hi ha algun β per al qual $\Psi(x)$ siga autofunció de l'esmentat hamiltonià. En cas afirmatiu, substitueix β en l'anterior funció $\Psi(x)$ i determina quin seria el seu nombre quàntic.
45. (feb07) 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., $\hbar = 1$)
46. (feb99) 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 (e.g. una pedra llançada cap amunt amb una energia E no pot anar més enllà d'una alçada h tal que $E = mgh$). 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

47. (feb96) Demostreu que $[\widehat{L}^2, \hat{L}_x] = 0$. Vol dir açò que (degut a que també $[\widehat{L}^2, \hat{L}_z] = 0$) podrà haver coneixement simultani de dues components del moment angular? Expliqueu breument la resposta.
48. (feb96) Demostreu que la funció $\Phi_{\ell,m}(\vec{r}) = x^2 + y^2 - 2z^2$ és pròpia de $\widehat{L}^2$ i $\hat{L}_z$ 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 punt de partida, amb l'operador $\hat{L}_+$, trobeu una altra funció pròpia de $\widehat{L}^2$ i $\hat{L}_z$ amb igual ℓ i una unitat major de m .
49. (juny96)
- (a) Per a una partícula a un anell $\Psi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos 3\phi$. Escriviu l'hamiltonià, valueu $\hat{\mathcal{H}}\Psi$, identifiqueu energia i número quàntic. És el moment angular una constant de moviment? Justifiqueu la resposta. Nota: $\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$.
 - (b) Demostreu que si $|LM\rangle$ és pròpia de $\hat{L}_z$, aleshores $\langle LM|\hat{L}_x|LM\rangle = \langle LM|\hat{L}_y|LM\rangle = 0$. Exemplifiqueu-ho en el cas de la funció $|LM\rangle = x + iy$.
50. (set96) Demostreu que la funció $d_{xy} = xy$ és pròpia de $\widehat{L}^2$ però no ho és de $\widehat{L}_z$.
51. (feb98) Indiqueu i justifiqueu breument quines d'entre les següents afirmacions són veritat i quines són falses. (Cas que una afirmació siga falsa, la millor justificació és un contraexemple).
- 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 són possibles els estats definits pels nombres quàntics $(1, 0, 0)$, $(1, 1, 0)$, etc. No és admissible, però, la terna $(0, 0, 0)$.
 - 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 seves funcions d'ona

canvien de signe més vegades i, en conseqüència, el valor mitjà de les seves energies cinètiques és menor que les dels estats més baixos, encara que les energies totals (suma d'energies cinètica i potencial) siguin majors.

- L'operador $L_+ = L_x + iL_y$ és hermític.
- Els nombres quàntics (n, l, m_l) dels orbitals $2p_x$, $2p_y$ i $2p_z$ són, respectivament, $(2, 1, 1)$, $(2, 1, 0)$, $(2, 1, -1)$.

52. (feb98) Calculeu les següents integrals (en a.u.):

$$\begin{aligned} \int \Psi_{2p_x} \hat{L}_z \Psi_{2p_x} dv & \quad \int \Psi_{2p_x} \hat{L}_x \Psi_{2p_0} dv \\ \int \Psi_{3d_{z^2}} \Psi_{2p_x} dv & \quad \int \Psi_{2p_x} \widehat{L^2} \Psi_{2p_x} dv \end{aligned}$$

Ajuda: $L_{\pm}|J, M\rangle = \sqrt{J(J+1) - M(M\pm 1)}|J, M\pm 1\rangle$

53. (juny98) Calculeu les següents integrals (en a.u.):

$$\int \Psi_{3d_{z^2}} \hat{L}_z \Psi_{2p_0} dv \quad \int \Psi_{2p_x} \hat{L}_x \Psi_{2p_x} dv$$

Ajuda: $L_{\pm}|J, M\rangle = \sqrt{J(J+1) - M(M\pm 1)}|J, M\pm 1\rangle$.

54. (juny98) Una partícula que es mou dins d'un anell en absència de camps externs ($\hat{\mathcal{H}} = \frac{\hat{L}^2}{2I}$), es troba a un estat definit per $\phi(\theta) = N \cos 2\theta$. És estacionari aquest estat? Raona la resposta.

55. (juny98) 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 estudiat $B_x = 0$, l'energia total val $E = E_0 + E_{int} = aL^2 + bL_z + cL_y$ (a, b, c són constants) i l'hamiltonià és $\hat{\mathcal{H}} = a\widehat{L^2} + b\hat{L}_z + c\hat{L}_y$.

(a) 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, $[\hat{\mathcal{H}}, \widehat{L^2}] = 0$.

(b) 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 podriem mesurar del sistema en presència d'aquest camp?

(c) 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.

56. (set98) Calculeu les següents integrals (en a.u.):

$$\begin{aligned} \int \Psi_{2p_x} \hat{L}_z \Psi_{2p_y} dv & \quad \int \Psi_{2p_x} \hat{L}_+ \Psi_{2p_y} dv & \quad \int \Psi_{2p_z} \hat{L}_x \Psi_{2p_y} dv \\ \int \Psi_{2p_z} \hat{L}_y \Psi_{2p_x} dv & \quad \int \Psi_{2p_z} \hat{L}_x \Psi_{2p_x} dv \end{aligned}$$

Ajuda: $J_{\pm}|J, M\rangle = \sqrt{J(J+1) - M(M\pm 1)}|J, M\pm 1\rangle$ a.u.

57. (feb99) Calculeu el valor mitjà de l'operador $\widehat{L}_z$, $\langle \widehat{L}_z \rangle$, per al cas de la partícula a l'anell quan es troba a un estat definit per la funció normalitzada $\Psi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin 3\phi$.

58. (juny99) 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 rodien 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. (set99)

- (a) 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 $\widehat{L^2}|\ell m\rangle = \ell(\ell+1)|\ell m\rangle$. La component L_x quedaria desconeguda. Físicament podriem 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. Demostrea-ho matemàticament.
- (b) Calcula les tres integrals següents:

$$\langle \alpha | \hat{S}_x | \beta \rangle \quad \langle 2p_0 | \hat{L}_x | 2p_1 \rangle \quad \langle 3d_{z^2} | 3p_z \rangle.$$

60. (feb00) Amb quina coordenada (x, y o z) és compatible $\hat{L}_z$?

61. (feb00) Calculeu $\langle \Psi_0 | \hat{L}_z | \Psi_0 \rangle$ a una caixa quadrada bidimensional. Ajuda: treballa en coordenades cartesianes.

62. (des06)

- Defineix els operadors de creació i aniquilació b/b^+ de l'oscil·lador harmònic i L_+/L_- del moment angular.
- Calcula els commutadors $[\widehat{L_x^2}, \hat{L}_y]$, $[\widehat{L^2}, \hat{L}_+]$, $[b, b^+]$ i $[b, b]$.

63. (des06) Calcula les integrals $\langle \alpha | \hat{S}_x | \beta \rangle$, $\langle 2p_0 | \hat{L}_x | 2p_1 \rangle$, $\langle \Psi_v | \xi | \Psi_{v+2} \rangle$, $\langle 3p_z | 2p_z \rangle$.

64. (feb07) Defineix

- Adjunt d'un operador.
- Calcula l'adjunt de $\hat{L}_+$ i $\hat{L}_x$.

65. Considera la funció d'espín $\Sigma(\sigma) = 1/\sqrt{2}(\alpha + \beta)$.

- Calcula $\langle \Sigma(\sigma) | \widehat{S^2} | \Sigma(\sigma) \rangle$, $\langle \Sigma(\sigma) | \hat{S}_x | \Sigma(\sigma) \rangle$ i $\langle \Sigma(\sigma) | \hat{S}_z | \Sigma(\sigma) \rangle$.
- Comprova que $\Sigma(\sigma)$ és funció pròpia de $\widehat{S^2}$ i $\hat{S}_x$ però no de $\hat{S}_z$.
- Calcula les integrals $\langle 2p_0 | \hat{L}_x | 2p_1 \rangle$, $\langle \Psi_v | \xi | \Psi_{v+2} \rangle$, $\langle 3p_z | 2p_z \rangle$.

66. (juny96) 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. (des06)

- 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. Indica els possibles valors d'aquests. Quin són els números quàntics dels orbitals $2p_z$ i $2p_x$?
- L'estat fonamental de l'hidrogen presenta degeneració 2. Indica els números quàntics que etiqueten aquests dos estats degenerats.

68. (feb97) 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 $\Psi = \frac{1}{\sqrt{3}}(1s + 2s + 3s)$?

69. (feb97) Normalitzeu les funcions no ortogonals $\chi_1 = e^{-r}$ i $\chi_2 = re^{-r}$. A partir d'elles construïu una altra funció Φ que siga ortogonal a χ_1 .

70. (juny97) Un estat de l'hidrogen ve 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 $\hat{L}_z$ en aquest estat.

71. (juny97) 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.

72. (set97) Indiqueu i justifique breument quines d'entre les següents afirmacions són veritat i quines són falses. (Cas que una afirmació siga falsa, la millor justificació és un contraexemple).

- Φ és zero en la posició del nucli per a tots els estats estacionaris de l'àtom d'hidrogen.
- A l'àtom d'hidrogen el valor permès més baix del número quàntic n és zero.
- La probabilitat de trobar a l'electró en la posició del nucli és zero per a tots els estats estacionaris de l'àtom d'hidrogen.
- Els orbitals descrits per la terna ($n = 2$; $l = 1$; $m = 0, \pm 1$) s'anomenen orbitals $2p$, i la seva "forma" es correspon amb dues esferes tangents alineades al llarg del eixos x, y, z segons el cas.

73. (juny98) Comproveu que l'orbital atòmic $d_{z^2} = x^2 + y^2 - 2z^2$ és funció pròpia de $\hat{L}^2$ i de $\hat{L}_z$.
74. (juny98) 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: atès 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 un 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 elèctrica¹
- (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): $E_n = -\frac{Ke^2}{2a_0} \frac{1}{n^2}$, $a_0 = \frac{\hbar^2}{mKe^2}$, $e = 1.602 \cdot 10^{-19}C$, $M = 1.6726 \cdot 10^{-27}Kg$, $m = 9.1096 \cdot 10^{-31}Kg$, $G = 6,673 \cdot 10^{-11}Nm^2/Kg^2$, $K = 9 \cdot 10^9 Nm^2/C^2$, $\hbar = 1.05459 \cdot 10^{-34}Js$.
75. (set98) 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 $\Phi(x, y, z)$ es 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, $\langle \hat{L}^2 \rangle$, de la component z del moment angular, $\langle \hat{L}_z \rangle$, de l'espín total, $\langle \hat{S}^2 \rangle$ i de la component z del moment d'espín $\langle \hat{S}_z \rangle$.

76. (feb00) 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 creus que serà major α o β ? Perquè?
77. (feb00) Sabem que $\Psi_{2p_0} = Ae^{-r/2a_0} \cos \theta$. Determineu A .
78. (set00) Entre les següents configuracions electròniques, quina/quines és/són incorrecta/incorrectes i perquè: $2p_{-1}$, $4s$, $3f_2$.

¹De fet totes dues hi són presents a l'àtom però l'elèctrica és molts ordres de magnitud major que la gravitatòria, motiu pel qual es rebutja sistemàticament aquesta darrera enfront de la primera en els càlculs atòmics i moleculars.

79. (set00) Sabem que $\Psi_{2p_y} = \frac{1}{\sqrt{32\pi a_0^5}} r e^{-r/2a_0} \sin \theta \sin \phi$ i que $\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$. Calculeu el valor mitjà $\langle \Psi_{2p_y} | \hat{L}_z | \Psi_{2p_y} \rangle$. Nota: Podeu fer ús de mètodes algebraics o d'analítics, segons us estimeu més.

80. (feb96) Assumiu la funció aproximada de l'estat fonamental de l'àtom d'hidrogen $\Phi = N e^{-kr}$. Calculeu el valor òptim de k . (Ajuda: utilitzeu l'operador energia cinètica en coordenades esfèriques. En particular, hi ha prou a considerar la part radial, $\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right)$. Calculeu el valor de k que fa mínim $\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle$ per derivació respecte de k i igualació a zero).

Recordeu que $d\tau = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$ i que,

$$\text{per a } n > 1, q > 0, \int_0^\infty x^n e^{-qx} dx = \frac{n!}{q^{n+1}}.$$

81. (juny96) Proposem la funció

$$\Psi = \begin{cases} \sqrt{\frac{1}{L}} \cos \frac{\pi x}{2L} & \text{si } |x| \leq L \\ 0 & \text{si } |x| > L \end{cases} \quad (6.3)$$

per a descriure l'estat fonamental de l'oscil·lador harmònic. Amb el resultat que: $\langle \Psi | (-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} k x^2) | \Psi \rangle = \frac{\hbar^2 \pi^2}{8mL^2} + kL^2 \frac{4\pi^2 - 24}{24\pi^2}$, 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. (feb97) El model de caixa monodimensional de longitud $L = m r$ permet fer una descripció qualitativa de l'estructura π -electrònica de polièns 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 varïe 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....

- Amb el mètode Hückel.
- Amb un model de caixa de longitud $L = 3r$.
- Amb el model anterior corregit en primer ordre de pertorbació mitjançant un potencial $\hat{V} = 4 \cos \frac{2\pi}{r} x$ u.e. (1 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. (juny97) 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 us de la teoria de pertorbacions de primer ordre sobre un problema no pertorbat (partícula a una caixa monodimensional amb $V = 0$) calculeu la energia aproximada de l'estat n-èsim.
84. (set98) 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: $E_0 = -2.5 \text{ a.u.}$
 - Utilització d'un mètode aproximat de pertorbacions: $E_0 = -2.4 \text{ a.u.}$
 - Utilització d'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. Podries dir quina inconsistència condueix l'estudiant a concloure que s'ha fet almenys una errada als càlculs?

85. (feb99) 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 $L = 10 \text{ Å} = 10^{-9} \text{ m}$. 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: $\Psi_n^{(0)} = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi}{L} x$; $E_n^{(0)} = \frac{h^2 n^2}{8mL^2}$; $E_n^{(1)} = \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{V} | \Psi_n^{(0)} \rangle$
- Dades: $h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$; $m_e = 9.109 \cdot 10^{-31} \text{ Kg}$.

86. (juny99) Considereu una molècula diatòmica $A - B$. Anomenem r_0 a la seva 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 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 ve 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 (i podeu utilitzar) el resultat d'un problema fet a classe on vam demostrar que $b|v\rangle = \sqrt{v}|v-1\rangle$ i $b^+|v\rangle = \sqrt{v+1}|v+1\rangle$.

87. (set99) Una molècula diatòmica en rotació pot ser modelada per un rotor rígid: $E = L^2/2I$. L'hamiltonià $\hat{\mathcal{H}} = \frac{1}{2I}\hat{L}^2$ presenta els harmònics esfèrics $|Y_{\ell m}\rangle$ com autofuncions associades als autovalors $E_\ell = \ell(\ell + 1)/2I$ a.u.

Considera que el rotor no és rígid del tot sinó que, en girar, s'estira lleugerament amb un 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 $k(r - r_e)$. L'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:

$$V = \frac{1}{2}k \left[\frac{L^2}{kmr^3} \right]^2 = \frac{1}{2} \frac{L^4}{km^2 r^6} = \frac{1}{2} \frac{L^4}{\frac{k}{m} I^3} = \frac{1}{2} \frac{L^4}{\omega^2 I^3}$$

Fes l'hipòtesi que la constant elàstica k és molt gran, de manera que $r \approx r_e$ i que podem considerar a I com una constant. Calcula, sota aquestes hipòtesis, els autovalors i autovectors del rotor elàstic.

88. (feb00) Considereu la funció aproximada $\Psi(x) = Nx(L - x)$ per a descriure l'estat fonamental de la partícula confinada a una caixa monodimensional de longitud L . Calculeu N .

89. (feb00) Fent ús de la funció $\Psi(x) = e^{-ax^2}$ obtenir una aproximació al valor de l'energia de l'estat fonamental de l'oscil·lador quàrtic descrit per l'hamiltonià: $\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^4$.
90. (set00) Fent ús de la teoria de pertorbacions de primer i segon ordre, calcula l'energia E_n de l'oscil·lador harmònic pertorbat amb $\hat{\mathcal{H}}' = bx^3$. Ajuda: Et serà més fàcil si fas ús de mètodes algebraics.
91. (feb96) L'operador d'spin total de dues partícules ve expressat $\widehat{S^2} = \hat{S}_+ \hat{S}_- + \hat{S}_- \hat{S}_+ - \hbar \hat{S}_z$. Amb $\hat{S}_z = \hat{S}_z(\sigma_1) + \hat{S}_z(\sigma_2)$, $\hat{S}_\pm = \hat{S}_\pm(\sigma_1) + \hat{S}_\pm(\sigma_2)$, $\hat{S}_\pm \Xi(S, M) = \hbar \sqrt{S(S+1) - M(M \pm 1)} \Xi(S, M \pm 1)$. Considereu la funció no normalitzada $\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)$. Normalitzeu-la. Comproveu és pròpia de $\widehat{S^2}$ i $\hat{S}_z$. Quins són els valors propis?
92. (set96)
- Amb 3 electrons podem obtenir dos acoblaments (doblet) d'espin $\frac{1}{2}$, 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.
 - 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 $\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle$.
93. (feb97) Considereu 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 un altra amb la simetria adient.
94. (feb97) Calculeu els termes de la configuració $1s^2 2s^2 2p^4$ del N.
95. (juny97) Demostreu que α i β són funcions pròpies de $\hat{S}_x^2$ però no ho són de $\hat{S}_x$.
96. (juny97) a) Calculeu els termes de la configuració $1s^2 2s^2 2p^6 3p 5g$.
 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 $1s^2 2s^2 2p 3p$ del Carboni?
97. (set97) Indiqueu i justifiqueu breument si la següent afirmació és veritat o falsa: La funció de qualsevol conjunt de fermions és un determinat d'Slater.

98. (feb98) Indiqueu i justifique breument quines d'entre les següents afirmacions són veritat i quines són falses. (Cas que una afirmació siga falsa, la millor justificació és un contraexemple).
- Les configuracions electròniques del Ni i Cu són, respectivament, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^8$ i $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$. (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).
 - Si acoblem els espins de 5 electrons de totes les maneres possibles podem obtenir 5 doblets, 3 quadruplets i 1 sextuplet.
 - Calculeu quants microestats presenten les configuracions electròniques següents: $1s^2 2s^2 2p^3$, $1s^2 2s^2 2p^2 3s$ i $1s^2 2s^2 2p^2 3p$.
99. (juny98) Calculeu els termes, i el nombre d'estats de cada terme, que s'originen de les configuracions electròniques $1s^2 2s^2 2p^2$ i $1s^2 2s^2 2p 3d$.
100. (juny98) 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!).
101. (set98) Si acoblem els espins de 6 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 6 electrons ocupen 3 orbitals, quins multiplets són ara possibles? perquè?
102. (set98) Calculeu els termes, així com el nombre de microestats que hi ha a cada terme, que s'originen de les configuracions electròniques $2s2p$, $3d^2$, $2p3p$ i $3s3p3d$.
103. (feb99) Es proposa 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. A 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'hamiltoniana 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. (feb99) Calculeu els termes i nivells corresponents a les configuracions electròniques $1s2p$, $2p3p$ i $3d^2$.
105. (set99) Determina els termes espectroscòpics associats a la configuració pf^2 . Calcula el nombre total de microestats. Calcula el nombre de microestats de cada terme. (Es recomana que comproves que la suma de microestats dels termes coincideix amb el nombre total de microestats associats a la configuració electrònica).
106. (feb00) Si l'espín de l'electró fora $3/2$, quants electrons de valència presentaria l'àtom de Liti?
107. (feb00) Determineu els termes espectroscòpics associats a les configuracions $3p4p^2$ i $3p4p^4$. Calculeu el nombre total de microestats. Calculeu el nombre de microestats de cada terme. (Es recomana que comproves que la suma de microestats dels termes coincideix amb el nombre total de microestats associats a la configuració electrònica).
108. (set00) Si acoblem 7 electrons de totes les maneres possibles, però amb la restricció que dos d'ells estiguen sempre aparellats, indiqueu quins tipus i quants multiplets de cada tipus obtindrem.
109. (feb07) Calculeu
- 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 $^2\Delta$.
 - els termes de la configuració atòmica d^2 , així com el nombre de microestats de la configuració i de cadascun dels termes atòmics que has calculat.
 - La configuració electrònica fonamental del Ni és $4s^23d^8$. Quina és la configuració electrònica fonamental del Ni^{+2} ? Perquè?
110. (feb96) Apliqueu el mètode de Hückel al radical al·lil, CH_2CHCH_2 . Trobeu els MOs. Les energies orbitals. L'energia de l'estat fonamental. L'energia de ressonància de l'estat fonamental. La freqüència de la radiació que provocaria la transició des de l'estat fonamental al primer estat excitat.
111. (juny96) El tractament MO-LCAO d'una molècula A-B-C-D dona lloc a:

$$\Psi_1 = \begin{bmatrix} a_1 \\ -b_1 \\ -c_1 \\ d_1 \end{bmatrix}; \Psi_2 = \begin{bmatrix} a_2 \\ -b_2 \\ c_2 \\ -d_2 \end{bmatrix}; \Psi_3 = \begin{bmatrix} a_3 \\ b_3 \\ c_3 \\ d_3 \end{bmatrix}; \Psi_4 = \begin{bmatrix} a_4 \\ b_4 \\ -c_4 \\ -d_4 \end{bmatrix}$$

on $a_i, b_i, c_i, d_i > 0$. Ordeneu els MOs de major a menor energia.

112. (juny96) La substitució electrofíllica de $H_2C = C_3H_2$ presenta dos possibles productes A i B (A representa $HEC = C_3H_2$ mentre que B representa $H_2C = C_3HE$). Amb ajut del mètode Huckel indiqueu quin és el producte majoritari (A o B) de la reacció $C_4H_4 + E \rightarrow C_4H_3E$.
113. (Set 96) 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^- .
114. (feb97)
- Escriviu la funció d'ona MO (coordenades espacial i d'espín) corresponent a l'estat fonamental de la molècula d'hidrogen.
 - Escriviu la funció d'ona VB corresponent a aquest mateix estat.
 - Si el terme de repulsió electrònica fos zero, quina de les dues funcions anteriors proporcionaria una millor descripció de l'estat considerat? Per què?
 - 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.
115. (juny97) Calculeu l'espectre π -electrònic teòric del radical al·lil, així com el moment dipolar de l'estat fonamental i primer estat excitat. Dades: $d_{C-C} = 1.4 \text{ \AA}$, $\alpha_{C-C-C} = 120^\circ$, $|e^-| = 4.8D/\text{\AA}$, $\beta = 2.4 \text{ eV}$.
116. (feb98) Indiqueu i justifique breument si la següent afirmació és veritat o falsa: 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 una mateix orbital atòmic AO) que a les covalents (que assignen un electró a cada AO). Com 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 a la molècula H_2 en la seva distància intermolecular d'equilibri.

117. (feb98) 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 seves 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).
118. (juny98) En quina molècula l'aproximació de Born i Oppenheimer donarà lloc a millor resultats, en l' H_2 o en el Br_2 ? Raona la resposta.
119. (juny98) Escriuiu les configuracions electròniques d'orbitals moleculars de l'estat fonamental de les molècules de B_2 i F_2 .
120. (juny98) Un orbital híbrid és un orbital atòmic o molecular? Raona la resposta.
121. (set98) Construiu la funció d'ona d'orbitals moleculars de l' H_2 , la funció d'ona d'enllaços de valència de l' H_2 i la funció d'ona d'enllaços de valència de l'hidrur de liti (LiH).
122. (set98) 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 considerar que: $\beta_{CN} \simeq \beta_{CC} = \beta$ i que $\alpha_N = \alpha_C + \beta$.
- a) Calculeu l'energia π -electrònica de l'estat fonamental.
 - b) Calculeu l'energia de ressonància per comparació del resultat anterior i el que deriva de la forma ressonant localitzada més estable: $H_2C - HC = NH$.
 - c) Comproveu que $H_2C - HC = NH$ és més estable que $H_2C = HC - NH$.
- Nota: Feu ús de mètodes numèrics per calcular els zeros del polinomi de tercer grau.

123. (feb99) Calculeu les energies (en funció d' α i β) dels següents tres MO's (Huckel) no normalitzats,

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: $\begin{array}{c} 5 \\ 1 \end{array} \begin{array}{c} > \\ > \end{array} 2 - 3 \begin{array}{c} < \\ < \end{array} \begin{array}{c} 4 \\ 6 \end{array}$

124. (juny99) Hückel: calculeu, per al cas del cicle-butadié (C_4H_4), (a) les energies orbitals (b) l'orbital molecular normalitzat associat a l'orbital de menor energia (c) L'energia de ressonància de l'estat fonamental molecular. És aquest un compost aromàtic?
125. (set99)
- (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 $\lambda(\text{\AA})$ 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 $|\beta| = 2.4\text{eV}$ i $1\text{eV} = 1.9 \cdot 10^{-19}\text{J}$.
126. (feb00) Considereu l'estructura π -electrònica de la molècula $C(CH_2)_3$. Calculeu:
- els 4 orbitals moleculars π : $\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4$, i les seves corresponents energies orbitals (en unitats α i β) $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \varepsilon_4$.
 - Les energies de les configuracions $|\phi_1^2\phi_2\phi_3\rangle$, $|\phi_1\phi_2^2\phi_3\rangle$ i $|\phi_1\phi_2\phi_3\phi_4\rangle$.
 - Per a la configuració fonamental, calculeu l'energia de ressonància (també en unitats β).
127. (set00) La transició π -electrònica menys energètica ($\pi \rightarrow \pi^*$) de l'espectre del butadié apareix a una longitud d'ona $\lambda = 217\text{ nm}$. Calculeu la integral de β que apareix en la descripció Hückel d'aquesta molècula. Dades: $h = 6.62 \cdot 10^{-34}\text{ J}\cdot\text{s}$; $c = 2.998 \cdot 10^8\text{ m/s}$.

128. (des06) Considereu el radical al·lil C_3H_5 
- Calculeu els seus autovalors i autovectors.
 - Estimeu l'estabilitat π que proporciona a l'estat fonamental molecular la ciclació  usant pertorbacions fins a primer ordre
 - Estimeu-ho incloent fins al segon ordre de pertorbació.
129. (des06) Calculeu l'orbital molecular π del C_6H_6 associat amb l'energia $\alpha + 2\beta$.
130. (feb07) 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 has 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 has calculat.
 - Indiqueu el caràcter enllaçant/antienllaçant dels MOs σ_g , σ_u , π_g i π_u . Justifiqueu la resposta en relació al nodes que presenten.
131. (feb07) 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.
132. (feb07) Considereu l'orbital molecular $\frac{1}{2}(0, 1, 1, 0, -1, -1)$ del C_6H_6 . Calculeu la seua energia en termes dels paràmetres α i β .