

**UNIVERSITAT JAUME I**

Departament de Ciències Experimentals

QUÍMICA QUÀNTICA

Josep Planelles  
Catedràtic de Química Física

©Del text: Josep Planelles

©De la present edició: Publicacions de la Universitat Jaume I, 1996

Edita: Publicacions de la Universitat Jaume I

Impressió i Venda: Copisteria Format, S. L.

Campus de la Penyeta Roja

Campus de la Carretera de Borriol

Castelló de la Plana

Tel: 964·20 93 32

ISBN: 84-8021-092-3

Dipòsit legal: CS-303-1996

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



# Pròleg

Al pla d'estudis de la llicenciatura en Química de la Universitat Jaume I trobem l'assignatura troncal *Química Quàntica* de 4,5 crèdits. No hi ha més Quàntica obligatòria. Quàntica per a què? J.Gribbin escriu en *New Scientific* (març 1983): "Sense la teoria quàntica no hi hauria enginyeria genètica, ni ordinadors, ni centrals nuclears (o bombes)". I és que coses tan familiars com són la lectura dels còdics barrats als supermercats, dels discs compactes, i, en general, tot allò relacionat amb el fenomen LASER, així com tot el món de la informàtica i els xips, etc., són impensables sense la teoria quàntica. Sens dubte vivim a l'era quàntica. La famosa frase d'Einstein *It is the theory that decides what we can observe* o, amb un major grau de precisió en el llenguatge, el concepte de paradigma científic (T. Khun) podrien definir el moment històric actual en relació amb la teoria quàntica.

De la mateixa manera que la teoria quàntica ha revolucionat el món tecnològic quotidià, des dels supermercats a les centrals d'energia elèctrica, ha revolucionat igualment el món de la química. Quins aspectes de la teoria quàntica en relació amb la química cal tractar i quins cal ometre en un curs de 4,5 crèdits vindrà fixat pels objectius del curs. El caràcter introductor i elemental que, inexcusablement, ha de tenir la matèria cal que no comporte, però, la trivialització o vulgarització (deformació o malformació) dels conceptes. Caldria també il·lusionar els estudiants per a que inicien el viatge a través d'una de les construccions conceptuais més perfectes, una de les millors obres d'art, que han construït els homes.

Presentem uns apunts exhaustius per al curs esmentat. Hi ha molta informació, però, que vol ser simplement estímulo, porta oberta. Cal que els estudiants, sobre la base d'aquestes notes, elaborin els seus propis afegits i variacions en cada tema. Confie poder completar aviat les notes que ara presente amb una segona part on hi haurà un breu resum de cada tema acompanyat d'una col·lecció de qüestions i problemes comentats.

No vull acabar sense abans agrair a Joan Andreu Bellés la neteja d'errades gramaticals que ha fet en el text i al Servei de Llengües i Terminologia de la Universitat Jaume I haver possibilitat la publicació d'aquestes notes a través del programa de beques i ajudes per a materials docents. Sobretot vull agrair a tots els meus estudiants la recompensa diària del seu interès per les meues classes.

Castelló de la Plana, Octubre 1996



# Pròleg a la segona impressió

Han passat uns quant anys des que vaig elaborar aquestes notes i des que vaig fer darrera classe de Química Quàntica. Enguany, en tornar a fer-me càrrec d'aquesta assignatura, he rellegit aquestes notes. Certament hi ha coses que ara canviaria, però la imminència del curs m'ha portat de moment a corregir algun error que he detectat i a incloure algun petit afegit, per tal que les notes estiguen a l'abast de tothom a principi de curs. Al llarg de l'any actualitzaré aquestes notes, que estaran penjades en la meua pàgina web, a mesura que crega convenient afegir alguna idea nova o introduir alguna correcció.

Castelló de la Plana, Setembre 2006



# Índex

<b>Pròleg</b>	<b>i</b>
<b>Pròleg a la segona impressió</b>	<b>iii</b>
<b>1 Introducció als postulats de la teoria quàntica</b>	<b>1</b>
1.1 Moviment ondulatori . . . . .	1
1.2 Ones i partícules . . . . .	9
1.2.1 Estats estacionaris . . . . .	13
1.3 Estats estacionaris de la partícula en una caixa . . . . .	19
1.4 L'experiment del polaritzador de Dirac . . . . .	22
1.5 Un problema pendent de la partícula en la caixa . . . . .	26
1.5.1 Valors mitjans . . . . .	28
1.5.2 Funcions ortogonals . . . . .	31
1.5.3 Compatibilitat i regles de commutació . . . . .	33
1.6 Postulats de la Mecànica Quàntica . . . . .	38
<b>2 Imatges clàssiques</b>	<b>45</b>
2.1 Límit clàssic de la mecànica quàntica . . . . .	45
2.2 Equacions del moviment . . . . .	47
2.2.1 Mecànica clàssica . . . . .	47
2.2.2 Mecànica quàntica . . . . .	48
2.3 Teoremes d'Ehrenfest . . . . .	50
2.4 Teorema del virial . . . . .	51
2.4.1 Mecànica clàssica . . . . .	51
2.4.2 Mecànica quàntica . . . . .	52
2.5 Simetria i lleis de conservació . . . . .	53
2.6 Interpretacions de la teoria quàntica . . . . .	55

<b>3</b>	<b>Models analíticament resolubles</b>	<b>61</b>
3.1	Partícula en una caixa tridimensional . . . . .	62
3.2	Moviment vibracional . . . . .	68
3.3	Moviment rotacional . . . . .	77
3.4	Propietats generals dels problemes monodimensionals . . . . .	82
3.5	Rotacions en tres dimensions. Moment angular . . . . .	84
3.6	L'espín. Experiment de Stern i Gerlach . . . . .	90
3.7	Suma de moments angulars . . . . .	92
3.8	Acoblament espín-orbital . . . . .	97
3.9	Moviment d'una partícula sota un camp central. Àtom d'hidrogen	98
3.9.1	Hamiltoniana quàntica. Part radial . . . . .	100
3.9.2	Hamiltoniana quàntica completa en coordenades esfèriques	102
3.10	Espinorbitals . . . . .	107
<b>4</b>	<b>Introducció als sistemes polieletrònics i als mètodes aproxi-</b>	
	<b>mats</b>	<b>111</b>
4.1	L'equació de Schrödinger per a un sistema polieletrònic . . . . .	111
4.2	El model de partícules independents . . . . .	113
4.3	L'efecte del terme de repulsió . . . . .	114
4.4	El model autoconsistent SCF de Hartree . . . . .	116
4.4.1	Imatges físiques al mètode de Hartree . . . . .	119
4.4.2	El mètode SCF de Hartree-Fock . . . . .	119
4.4.3	Orbitals de Slater . . . . .	123
4.4.4	Càlcul autoconsistent de l'àtom d'heli utilitzant un full de càlcul . . . . .	125
<b>5</b>	<b>Mètodes variacional i pertorbacional</b>	<b>131</b>
5.1	Introducció . . . . .	131
5.2	El mètode variacional . . . . .	132
5.2.1	Estudi d'estats fonamentals . . . . .	132
5.2.2	Estats excitats . . . . .	133
5.2.3	Mètode de les variacions lineals . . . . .	134
5.2.4	Projecció d'operadors diferencials en espais finitodimen- sionals de funcions . . . . .	135
5.2.5	Teorema de McDonald . . . . .	136
5.3	Aplicacions del mètode variacional . . . . .	138
5.3.1	El mètode SCF de Hartree-Fock . . . . .	138
5.3.2	El mètode Hückel . . . . .	141
5.3.3	Càlcul DCI de l'estat fonamental de l'àtom d'heli . . . . .	143
5.4	Teoria de pertorbacions independents del temps . . . . .	147

---

5.4.1	Cas no degenerat . . . . .	147
5.4.2	Cas degenerat . . . . .	149
5.5	Exemples d'aplicació . . . . .	150
5.5.1	Exemple de pertorbacions no degenerades de primer ordre	151
5.5.2	Exemple de pertorbacions no degenerades de segon ordre	152
5.5.3	Exemple de pertorbacions degenerades de primer ordre .	154
5.6	Teoria pertorbacional dependent del temps . . . . .	156
<b>6</b>	<b>Àtoms</b>	<b>163</b>
6.1	Introducció . . . . .	163
6.2	Commutacions de l'hamiltonià d'un àtom polieletrònic . . . .	165
6.2.1	Commutació $[\hat{\mathcal{H}}, \hat{P}_{kl}]$ . . . . .	165
6.2.2	Commutacions $[\hat{\mathcal{H}}, \hat{S}^2]$ i $[\hat{\mathcal{H}}, \hat{S}_z]$ . . . . .	169
6.2.3	Commutacions $[\hat{\mathcal{H}}, \hat{L}^2]$ i $[\hat{\mathcal{H}}, \hat{L}_z]$ . . . . .	176
6.3	Termes electrònics . . . . .	178
6.4	Interacció espín-orbital . . . . .	180
<b>7</b>	<b>Molècules</b>	<b>187</b>
7.1	Aproximació de Born-Oppenheimer. . . . .	187
7.2	L'hamiltonià electrònic . . . . .	191
7.3	Molècules lineals. . . . .	192
7.3.1	Resolució variacional de la molècula ió $H_2^+$ . . . . .	194
7.3.2	La molècula $H_2$ . Correlació electrònica en molècules . .	198
7.4	Molècules poliatòmiques . . . . .	200
7.5	Separació $\sigma / \pi$ en molècules orgàniques. Mètode Hückel . . .	201
<b>8</b>	<b>El sòlid ordenat: introducció a la teoria de bandes</b>	<b>209</b>
8.1	Difracció i llei de Bragg. . . . .	209
8.2	Electrons lliures a un metall. . . . .	210
8.2.1	Condicions de contorn per a ones estacionàries unidi- mensionals. . . . .	211
8.2.2	Condicions de contorn per a ones viatgeres unidimen- sionals. . . . .	211
8.3	Discusió qualitativa sobre teoria de bandes. . . . .	211
8.4	Formació d'una banda combinant orbitals. . . . .	214
8.5	Estats discrets, el continu d'energia i les bandes . . . . .	217
	<b>Apèndixs</b>	<b>220</b>

---

<b>A</b>	<b>La radiació del cos negre</b>	<b>221</b>
A.1	Primera demostració de Planck de la fórmula del cos negre . . .	223
A.2	Demostració de l'equació (A.1). . . . .	225
<b>B</b>	<b>Quantificació de l'acció. Postulat de Bohr. Model de Bohr</b>	<b>227</b>
B.1	Quantificació de l'acció. Postulat de Bohr . . . . .	227
B.2	Model de Bohr . . . . .	229
B.3	Presentació actual del Model de Bohr per a l'àtom d'hidrogen .	233
<b>C</b>	<b>Dualitat ona-corpúscle. Hipòtesi de De Broglie</b>	<b>235</b>
C.1	De Broglie i la classificació de les ones . . . . .	238
<b>D</b>	<b>Tranformacions de Lorentz. Teoria especial de la relativitat</b>	<b>241</b>
<b>E</b>	<b>La partícula de llum: efectes fotoelèctric i Compton</b>	<b>245</b>
<b>F</b>	<b>Llum polaritzada i polaritzadors</b>	<b>247</b>
<b>G</b>	<b>Revisió breu d'alguns conceptes de mecànica clàssica</b>	<b>249</b>
<b>H</b>	<b>Un exemple d'hamiltonià que es conserva i que no és igual a l'energia total</b>	<b>253</b>
<b>I</b>	<b>Mètode de la factorització</b>	<b>255</b>
<b>J</b>	<b>Hamiltonians efectius</b>	<b>263</b>
<b>K</b>	<b>Nombres complexos</b>	<b>265</b>
<b>L</b>	<b>Algunes fórmules de magnetisme</b>	<b>269</b>
<b>M</b>	<b>Projecció d'un operador sobre un espai de dimensió finita</b>	<b>273</b>

# Capítol 1

## Introducció als postulats de la teoria quàntica

### 1.1 Moviment ondulatori

Ara realitzarem un breu repàs del moviment ondulatori<sup>1</sup>. Considerem el desplaçament d'una onada que ha estat produïda en un estany pel llançament d'una pedra. Adonem-nos que hi ha un doble moviment ondulatori. Per una banda, si fixem la nostra vista en una petita àrea de l'estany i l'observem durant un cert temps, veiem que la superfície d'aigua puja i baixa periòdicament. Podem representar l'altura d'aquesta superfície enfront del temps. Obtenim una corba cosinoïdal,  $f(t) = A \cos \omega t$ , en cas que el moviment siga harmònic simple i que l'amortiment siga poc important (Figura 1.1).

Per una altra banda podem contemplar globalment l'estany en un instant de temps. Veiem una ondulació que s'esten des del punt on es va produir l'impacte de la pedra fins als límits de l'estany. Tenim també una corba cosinoïdal.

---

<sup>1</sup>No és una qüestió senzilla donar una definició simple d'ona basant-nos en conceptes purament físics. Matemàticament, un camp  $f$  es propaga com una ona sense distorsió si dóna compliment a l'anomenada equació de D'Alembert,

$$\frac{\partial^2 f}{\partial t^2} = v^2 \frac{\partial^2 f}{\partial x^2},$$

on  $v$  s'anomena velocitat de fase. Cal fer notar que  $v$  pot ser funció de les coordenades espacials (ona que es propaga en un medi no homogeni). La velocitat de propagació d'un determinat camp en un medi homogeni és única, independentment de característiques específiques del moviment. Així, el so viatja a 340 m/s en aire a la pressió d'una atmosfera i 25°C de temperatura, la llum a la velocitat  $c$  en el buit, etc.

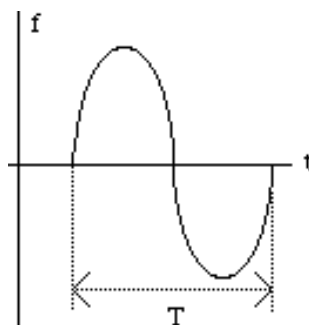


Figura 1.1: Moviment harmònic simple: amplitud enfront de temps.

Ara, però, l'altura, o amplitud, és representada enfront de la distància  $x$  que hi ha des del punt considerat al punt d'impacte de la pedra:  $f(x) = A \cos kx$  (Figura 1.2).

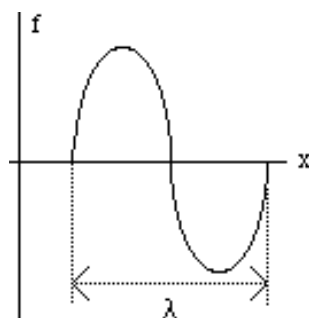


Figura 1.2: Moviment harmònic simple: amplitud enfront d'espai

Conjuntament, el que veiem és la variació de l'amplitud del moviment enfront de l'espai i el temps.

Tornem sobre l'exemple ideal considerat del moviment harmònic simple sense amortiment. En aquest model, el moviment no és altra cosa que un allunyament d'ones *rígides* des del centre de la pertorbació (punt d'impacte de la pedra) fins als límits de l'estany.

A la Figura 1.3 mostrem dos punts amb distintes coordenades espaciotemporals però amb igual amplitud  $f$ . Sense menyscabament de generalitat



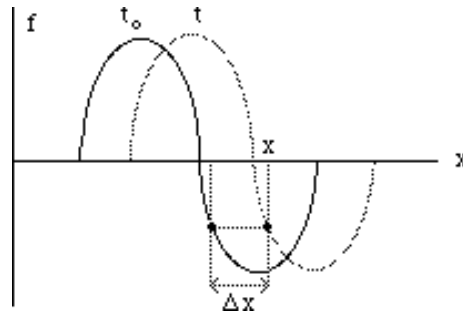


Figura 1.3: Moviment oscil·latòri harmònic no amortit

assumirem, per senzillesa, que  $t_0 = 0$ . Tenim que:

$$f(x - \Delta x, t_0 = 0) = f(x, t) \quad (1.1)$$

Anomenem  $v$  la velocitat de desplaçament del moviment oscil·latori. Tenim que:

$$\Delta x = vt \quad (1.2)$$

Si particularitzem l'equació per a  $\Delta x = \lambda$ , i, en conseqüència,  $t = T$ , tenim que  $v = \frac{\lambda}{T}$ . Per substitució en l'equació (1.2) obtenim que  $\Delta x = \lambda \frac{t}{T}$ . És convenient introduir les següents definicions:  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$  i  $\omega = \frac{2\pi}{T}$ .

La particularització de l'equació (1.1) en el model considerat (moviment harmònic simple), el qual presenta una relació funcional de tipus circular, condueix a :

$$f(x, t) = f(x - \Delta x, 0) = A \cos k(x - \Delta x) = A \cos(kx - k \frac{2\pi}{k} \frac{t}{T}) = A \cos(kx - \omega t) \quad (1.3)$$

Anomenem *fase* a l'argument de la funció circular, és a dir, a la quantitat  $\varphi(x, t) = kx - \omega t$ .

Sovint, el que la nostra vista realment fa, en contemplar les ones d'un estany, és seguir el moviment de la cresta de l'onada. És a dir, el que fa és contemplar *punts de l'espai-temps* de fase  $\varphi(x, t)$  constant. I quan parlem de velocitat de desplaçament de l'ona ens referim a la velocitat de desplaçament de la cresta de l'onada. La condició de *cresta d'onada* es correspon amb la condició de *fase constant*, és a dir, es correspon amb la condició  $d\varphi(x, t) = 0$ . Com que  $k$  i  $T$  són constants, aquesta condició es tradueix en el fet que  $\omega dt - k dx = 0$ .

En altres paraules, que la velocitat de desplaçament de l'onada  $v_\varphi$  val:

$$v_\varphi = \frac{dx}{dt} = \frac{\omega}{k} = \frac{\lambda}{T} = v. \quad (1.4)$$

Fixem-nos que  $f(x, t) = A \cos(kx - \omega t)$  dóna compliment a l'equació del moviment ondulatori,  $\frac{\partial^2 f}{\partial t^2} = v^2 \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}$ , des de la qual és immediat que  $v = \omega/k$ .

En tirar dues pedres simultàniament es produeixen els anomenats fenòmens d'interferència. La superposició de dos moviments d'igual amplitud és particularment curiosa. Aquest tipus d'interferències donen lloc a moviments ondulatoris modulats.

Ara ho mostrarem en un cas especialment senzill. Imaginem dues amplituds  $f_1 = A \cos \varphi_1 = A \cos(k_1 x - \omega_1 t)$  i  $f_2 = A \cos \varphi_2 = A \cos(k_2 x - \omega_2 t)$ . L'amplitud total serà la suma de les amplituds:  $f = A(\cos \varphi_1 + \cos \varphi_2)$ .

És convenient definir *frequència modulada*  $\omega_m$ , *número d'ones de la modulació*  $k_m$ , *frequència mitjana*  $\omega_p$  i *número d'ones mitjà*  $k_p$ :

$$\omega_m = \frac{\omega_1 - \omega_2}{2} \quad ; \quad k_m = \frac{k_1 - k_2}{2} \quad ; \quad \omega_p = \frac{\omega_1 + \omega_2}{2} \quad ; \quad k_p = \frac{k_1 + k_2}{2} \quad (1.5)$$

Des de (1.5) s'infereix que  $\omega_1 = \omega_p + \omega_m$ ,  $\omega_2 = \omega_p - \omega_m$ , i anàlogament per a  $k_1$  i  $k_2$ . Aquest resultat, juntament amb les fórmules del cosinus de la suma i de la diferència d'angles, ens permet escriure la següent expressió per a l'amplitud total<sup>2</sup>:

$$f = 2A \cos(k_p x - \omega_p t) \cos(k_m x - \omega_m t) \quad (1.6)$$

Veiem que el moviment ondulatori global pot considerar-se producte de dos moviments ondulatoris. Un d'ells, que anomenem *modulació*, té una longitud d'ona llarga ( $\lambda_m = \frac{2\pi}{k_m} = \frac{4\pi}{k_1 - k_2}$ ) i una freqüència baixa, i actua a manera d'*envolupant* de l'altre moviment d'alta freqüència (vegeu eq.(1.5)), que anomenem *mitjà*.

En aquest moviment, resultat de la superposició de més d'una freqüència, hi ha diverses velocitats a considerar:

$$v_1 = \frac{\omega_1}{k_1},$$

---

<sup>2</sup>En efecte,  $\cos \varphi_1 + \cos \varphi_2 = \cos(\varphi_m + \varphi_p) + \cos(\varphi_p - \varphi_m) = \cos \varphi_m \cdot \cos \varphi_p$ .

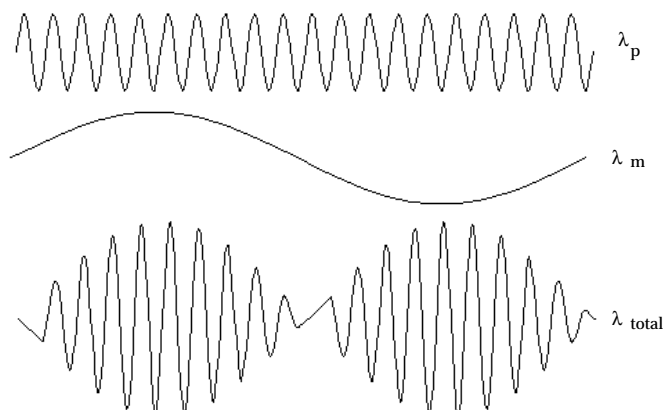


Figura 1.4: Moviment oscil·latori harmònic modulad

$$v_2 = \frac{\omega_2}{k_2},$$

$$v_m = \frac{\omega_m}{k_m} = \frac{\omega_2 - \omega_1}{k_2 - k_1} = \frac{\Delta\omega}{\Delta k}. \quad (1.7)$$

En cas d'haver una superposició múltiple d'ones, la velocitat  $v_m$  sol representar-se amb el símbol  $v_g$ , i anomenar-se *velocitat de grup*. Aquesta velocitat també és anomenada *velocitat de transmissió de senyal o d'energia*. Nomes cal mirar la Figura 1.4 i pensar que el moviment ondulatori propaga energia, per a entendre el perquè del nom.

Si la velocitat de fase  $v$  és independent de la longitud d'ona, aleshores,  $dv/dk = 0$  i  $v = v_g$ . En conseqüència, en un medi no dispersiu no hi ha diferència entre velocitat de fase i velocitat de grup. Però en un medi dispersiu la velocitat de grup  $v_g$  pot ser major o menor que la velocitat de fase  $v$ . En aquest cas, el màxim de la modulació avança a la velocitat de grup. En altres paraules, la velocitat de la senyal és  $v_g$ . Cal deixar ben clar que la velocitat de grup caracteritza la propagació del màxim del pols però no la del front de l'ona, entenent aquest front com el punt de discontinuïtat més enllà del qual, en un cert instant, l'amplitud del moviment ondulatori (encara) és zero. Així per exemple, en el cas d'ones superficials en un líquid on la velocitat de fase és funció de la longitud d'ona,  $v = \sqrt{g/k}$  (mireu e.g. Ref. [1] p. 731), les

components de major longitud d'ona escapen de la pertorbació que origina el moviment ondulatori movent-se més ràpid que la velocitat del màxim de la pertorbació (que és propaga a la velocitat de grup  $v_g$ ).

Considerem ara un cas simple de superposició múltiple de moviment d'igual amplitud i freqüències distintes que dóna lloc a una *pulsació*. Imaginem  $N$  moviments amb fases  $(\varphi_1 + n\delta\varphi)$  amb  $n = 0, 1, 2, \dots (N - 1)$ . L'amplitud total pot expressar-se mitjançant el sumatori següent:

$$f = A \sum_{n=0}^{N-1} e^{i(\varphi_1 + n\delta\varphi)} \quad (1.8)$$

Notem que hem introduït números complexos per a representar l'amplitud del moviment. Però l'amplitud és real. Açò ha estat fet per comoditat en el càlcul subsegüent (compareu el producte de funcions exponencials v.s. el producte de funcions trigonomètriques). Al final considerarem la part real del número complex resultant, eliminant així la part imaginària *artificialment* introduïda. Reescrivim l'equació (1.8):

$$f = Ae^{i\varphi_1} \sum_{n=0}^{N-1} \left( e^{i\delta\varphi} \right)^n \quad (1.9)$$

Amb la substitució  $a = e^{i\delta\varphi}$  i anomenant  $s$  a la suma de les potències enèsimes de les exponencials, podem escriure que:

$$s = \sum_0^{N-1} a^n \rightarrow a s = \sum_1^N a^n \quad (1.10)$$

Restant les dues expressions en (1.10) obtenim:  $s(a - 1) = a^N - 1$ , és a dir:

$$s = \frac{a^N - 1}{a - 1} = \frac{a^{N/2} a^{N/2} - a^{-N/2}}{a^{1/2} a^{1/2} - a^{-1/2}} \quad (1.11)$$

Desfent ara el canvis realitzats i tenint en compte el desenvolupament de la funció exponencial complexa,  $e^{ix} = \cos x + i \sin x$ , arribem a:

$$s = e^{i(N-1)\frac{\delta\varphi}{2}} \frac{\sin(\frac{N\delta\varphi}{2})}{\sin(\frac{\delta\varphi}{2})} \approx e^{i\frac{\Delta\varphi}{2}} \frac{\sin(\frac{N\delta\varphi}{2})}{\frac{\delta\varphi}{2}}, \quad (1.12)$$

on hem anomenat  $\Delta\varphi = (N - 1)\delta\varphi$ .

Fem ara el canvi  $\varphi_2 = \varphi_1 + \Delta\varphi$  i  $\varphi_p = \frac{\varphi_1 + \varphi_2}{2} = \varphi_1 + \frac{\Delta\varphi}{2}$ . Aquestes definicions, més l'equació (1.12) portades a l'equació (1.8) permeten escriure l'amplitud de la següent manera:

$$f = A \frac{\sin\left(\frac{N\delta\varphi}{2}\right)}{\frac{\delta\varphi}{2}} e^{i(\varphi_1 + \frac{\Delta\varphi}{2})} = A(x, t) e^{i\varphi_p} \quad (1.13)$$

I com en el punt inicial  $A(x, t)$  val  $A(0) = AN$  (comproveu-ho), escriurem finalment que:

$$f = A(0) \frac{\sin\left(\frac{N\delta\varphi}{2}\right)}{N\frac{\delta\varphi}{2}} e^{i\varphi_p} \quad (1.14)$$

la representació de la qual ve a la Figura 1.5:

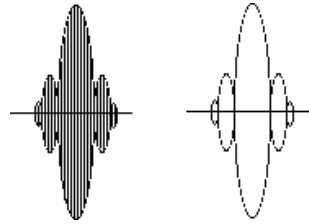


Figura 1.5: Pulsació i envolupant

Reescrivim i resumim la suma efectuada en l'equació (1.8) que ens ha portat a l'equació (1.14), explicitant la fase en termes de  $k$  i  $\omega$ :

$$f = A \sum_0^{N-1} e^{i[(k_1 + n\delta k)x - (\omega_1 + n\delta\omega)t]} = A(0) \underbrace{\frac{\sin\left[\frac{N}{2}(\delta k x - \delta\omega t)\right]}{\frac{N}{2}(\delta k x - \delta\omega t)}}_{\text{modulació}} \underbrace{e^{i(k_p x - \omega_p t)}}_{\text{mitjà}} \quad (1.15)$$

Aquesta equació representa una pulsació que es desplaça per l'espai-temps. És a dir, un moviment ondulatori que sols és perceptible en una zona reduïda de l'espai i el temps, el moviment de la qual ens recorda molt el d'una partícula material. La velocitat de grup o velocitat de transmissió de senyal o d'energia té, doncs, un significat especialment clar en aquest cas. Aquest deriva de la

constància de la fase  $\varphi(x, t) = \frac{N}{2}(\delta k x - \delta \omega t)$ . Aleshores<sup>3</sup>:

$$v_g = \frac{\omega_m}{k_m} = \frac{\delta \omega}{\delta k}. \quad (1.16)$$

A l'apèndix C es discuteix el fet que la substitució de la dualitat onapàrtícula de De Broglie,  $p = \frac{h}{\lambda} = \hbar k$ , més la fórmula de Planck,  $E = h\nu = \hbar\omega$ , en la fórmula (1.16) condueix al resultat que la velocitat de grup d'una pulsació,  $v_g$ , i la velocitat  $v$  de la partícula associada, són idèntiques<sup>4</sup>.

Finalitzem aquesta secció escrivint l'expressió més general per a una ona, la qual pot incloure qualsevol freqüència i, fins i tot, amb una diferent ponderació:

$$\psi(x, t) = \int f(k) e^{i(kx - \omega t)} dk \quad (1.17)$$

En l'expressió (1.17) el terme  $f(k)$  possibilita una suma no igualitària per a les distintes freqüències.

### Exercici

Comproveu que en un medi homogeni, on la velocitat de propagació  $v = \omega/k$  és independent de  $k$ , l'amplitud  $\psi(x, t)$ , eq. (1.17), segueix l'equació de D'Alembert:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = v^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}.$$

<sup>3</sup>Fixeu-vos en el paral·lelisme:

$$\begin{cases} \text{Modulació} & f(x, t) = 2A \cos(k_p x - w_p t) \cos(k_m x - w_m t) & = 2A \cos \varphi_p(x, t) \cos \varphi_m(x, t) \\ \text{Pulsació} & f(x, t) = NA e^{i\varphi_p(x, t)} \frac{\sin \varphi_m(x, t)}{\varphi_m(x, t)} & = NA e^{i\varphi_p(x, t)} \frac{\sin N\delta\varphi(x, t)/2}{N\delta\varphi(x, t)/2} \end{cases}$$

on, tant per un cas com per l'altre,

$$\varphi_p(x, t) = \frac{\varphi_1(x, t) + \varphi_2(x, t)}{2}; \quad \varphi_m(x, t) = \frac{\varphi_2(x, t) - \varphi_1(x, t)}{2},$$

tenint en compte que per a la pulsació havíem definit  $\varphi_2 = \varphi_1 + \Delta\varphi = \varphi_1 + (N-1)\delta\varphi$ .

En el cas de l'ona modulada la constància de fase  $d(\varphi_m(x, t)) = d(kx - \omega t) = 0$  condueix a que  $v = dx/dt = \omega/k$  mentre que en el cas de la pulsació aquesta mateixa constància de fase  $d(\varphi_m(x, t)) = d(\frac{N}{2}(\delta k x - \delta \omega t)) = 0$  condueix a que  $v = dx/dt = \delta\omega/\delta k$ .

<sup>4</sup>Considerem, d'una manera simplista, una partícula lliure. (Partícula amb energia potencial  $V$  nul·la i energia cinètica  $T$  igual a la seva energia total  $E = p^2/2m$ ). Des de les fórmules de Planck i De Broglie tenim que  $dE = \hbar d\omega$ ;  $dp = \hbar dk$ . Aleshores,  $v_g = \delta\omega/\delta k = dE/dp = v$ .

## 1.2 Ones i partícules

En la física clàssica es fa distinció entre el caràcter discret de la matèria (la qual és estudiada en mecànica de partícules) i el caràcter continu de la radiació electromagnètica, REM (el comportament de la qual ve regit per les equacions de Maxwell).

La mecànica quàntica neix reinterpretant la REM com una col·lecció de paquets (fotons) que presenten tots el mateix valor d'acció <sup>5</sup>. Al valor universal d'acció dels paquets lluminosos o fotons se l'anomena constant  $h$  de Planck. Aquesta hipòtesi, que qualsevol fotó presenta una mateixa acció  $h$ , es tradueix en la més coneguda proporcionalitat universal entre energia i freqüència d'un fotó:  $E = h\nu$ .

A més a més d'explicar l'espectre de radiació del cos negre, que és el problema per a la resolució del qual Planck realitzà la hipòtesi de la universalitat del valor de l'acció dels fotons (vegeu l'apèndix A), la hipòtesi permet també interpretar l'efecte fotoelèctric (Einstein). El fet que la velocitat del feix d'electrons emergent d'un càtode enlluminat siga independent de la intensitat de la REM incident i, al contrari, hi haja una relació funcional entre l'esmentada velocitat i la freqüència de la REM, s'havia resistit a qualsevol interpretació clàssica. Amb la hipòtesi de Planck, la interpretació (quàntica) és immediata (vegeu l'apèndix E).

Però és, potser, en l'efecte Compton (apèndix E) on es *veu* més clarament que no hi ha frontera entre el caràcter continu i el discret. El fotó (component d'un camp continu electromagnètic) es comporta com una partícula de moment lineal  $p = \frac{h\nu}{c}$ , on  $c$  és la velocitat de la llum.

Un altre aspecte de la interacció REM-matèria que es va resistir a ser explicat clàssicament és l'espectroscòpia dels àtoms i, en particular, de l'àtom d'hidrogen, l'espectre del qual segueix la coneguda fórmula empírica de Balmer-Rydberg-Ritz que inclou uns *màgics* números quàntics i escapa a qual-

---

<sup>5</sup>Podeu considerar l'acció, simplement, com la relació  $A = E/\nu$ . Trobareu més informació sobre aquesta magnitud física a l'apèndix G, on fem una revisió d'alguns conceptes de la mecànica clàssica. El concepte d'acció té una importància singular en la formulació Lagrangiana-Hamiltoniana de la mecànica. De manera molt breu direm que la definició d'acció és  $A = \oint p dx$ , on  $p$  és el moment lineal i  $x$  la coordenada. Si particularitzem la definició per al cas d'un fotó d'energia  $E = mc^2$ , moment  $p = mc$  i velocitat  $\frac{dx}{dt} = c$ , obtenim que  $A = \oint p dx = \oint p c dt = \oint E dt = E \oint dt$ . Com  $\oint dt = T = 1/\nu$ , on  $\nu$  és la freqüència, concloem que, per a un fotó,  $A = E/\nu$ .

sevol intent d'interpretació clàssica:

$$\bar{\nu} = R_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right). \quad (1.18)$$

La introducció de la hipòtesi de quantificació de l'acció en paquets de mesura  $h$ , per al cas del moviment orbital d'un electró al voltant del nucli, condueix a la quantificació del moment angular:  $L = n\hbar$  (vegeu l'apèndix B). Aquest resultat, que és sovint anomenat *Postulat de Bohr*, introduït en un model planetari per al moviment electrònic al voltant del nucli, permet la deducció teòrica de la fórmula de Balmer-Rydberg-Ritz.

En l'altre cantó trobem fenòmens on es *veu* el caràcter continu de les partícules: La difracció d'electrons condueix a un registre inexplicable com una suma de probabilitats de partícules individuals. Tanmateix, l'analogia amb la difracció d'ones és perfecta<sup>6</sup>.

Aquest tipus de fets condueixen sens dubte De Broglie a establir la dualitat ona-corpúscle (vegeu l'apèndix C). De Broglie interpreta que tota partícula va acompanyada d'una ona, a la qual anomena *ona-pilot*. Aquesta ona *guia* el moviment de la partícula. Allà on està la partícula, allí trobem l'ona i viceversa. De Broglie concep la dualitat com un fet real: existeix l'ona alhora que existeix la partícula. De fet als seus escrits[3] presenta fins i tot una teoria que no arribà a poder glossar matemàticament (la teoria de la doble solució) amb la qual volia mostrar que hi havia dues entitats físiques, una ona i una partícula, descrites per una única equació. L'esmentada equació (que mai arribà tampoc a saber proposar) hauria de presentar una doble solució: una solució discreta per a la part corpuscular i una contínua per a la part ondulatòria.

Però la hipòtesi més transcendent de De Broglie, (vegeu l'apèndix C), és aquella que relaciona el moment lineal de la partícula i la longitud de l'ona associada,

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (1.19)$$

Un del èxits més immediats d'aquesta hipòtesi fou la reinterpretació del postulat de Bohr: un electró realitza òrbites circulars i estacionàries al voltant d'un nucli únicament en el cas que el radi de l'òrbita que descriu l'electró siga

---

<sup>6</sup>És il·lustrativa la lectura de l'experiment ideal de *difracció de projectils* a través d'una doble finestra que ve descrit al llibre de Feynman i Hibbs[5], on hi ha una discussió sobre probabilitat en el macro i microcosmos.



tal que la longitud de l'esmentada òrbita siga un múltiple sencer de la longitud d'ona que presenta l'ona-pilot. Si no fos així hi hauria interferències destructives de l'ona-pilot en si mateixa, i resultaria que la partícula no tindria una ona associada, cosa que no acceptem com a vàlid. La condició de múltiple sencer de la longitud d'ona dóna lloc al postulat de Bohr:

$$2\pi r = n\lambda = n\frac{h}{p} \rightarrow pr = L = n\hbar \quad (1.20)$$

on  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ . Alternativament, hom pot pensar que la relació de De Broglie per a l'electró està implícita en el model de Bohr, si considerem que una ona estacionària de longitud d'ona  $\lambda$  acompanya l'electró que orbita circularment. Escrivim  $2\pi r = n\lambda$  que introduïm en el postulat de Bohr,  $L = r \cdot p = n\frac{h}{2\pi}$  per deduir que  $p = \frac{h}{\lambda}$ .

Ens plantegem ara la recerca de l'equació de l'ona pilot. Acceptem la validesa de les relacions de Planck i De Broglie com l'únic bagatge *no clàssic* que tenim i que s'ha mostrat coherent fins ara, i assumim l'expressió clàssica més general que hi ha d'amplitud d'ona, eq. (1.17), com l'equació de l'ona que acompanya una partícula en moviment uniforme (el més simple possible dels moviments d'una partícula). La substitució de les relacions de Planck i De Broglie en l'esmentada equació, la converteix en<sup>7</sup>:

$$\psi = \int f(p) e^{i(px-Et)/\hbar} dp \quad (1.21)$$

Derivem parcialment (1.21) respecte del temps. Independentment, la derivem parcialment dues voltes respecte de l'espai:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} = \int \frac{p^2}{2m} f(p) e^{i(px-Et)/\hbar} dp \quad (1.22)$$

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = \int E f(p) e^{i(px-Et)/\hbar} dp \quad (1.23)$$

---

<sup>7</sup>Podem evitar fer intervenir d'entrada aquestes dues equacions si simplement requerim que l'ona, equació (1.17), es desplaça amb una velocitat de grup  $v = d\omega/dk$  igual a la velocitat de la partícula  $v = dE/dp$ . La manera més senzilla d'aconseguir-ho és substituint en l'equació (1.17) la fase  $\varphi(x, t) = kx - \omega t$  per  $\varphi(x, t) = (px - Et)/\hbar$ , on  $\hbar$  és una constant amb dimensions d'acció que cal afegir-hi per mantenir l'adimensionalitat de la fase. Si ara identifiquem  $\hbar$  amb  $h/2\pi$ , visualitzem les relacions de DeBroglie i Planck, cosa que ens pot fer pensar que anem per bon camí. Per més detalls recomanen la lectura dels capítols 5 i 7 de Wichmann [14].

Restem (1.22) i (1.23). Atés que el moviment de la partícula és uniforme, l'única energia que té és energia cinètica de translació. Aleshores, la resta efectuada val zero:

$$\begin{aligned} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - i \hbar \frac{\partial}{\partial t}\right) \psi(x, t) &= \int \left(\frac{p^2}{2m} - E\right) f(p) e^{i(p x - E t)/\hbar} dp \\ &= \int 0 f(p) e^{i(p x - E t)/\hbar} dp = 0 \end{aligned} \quad (1.24)$$

Així, doncs, en el cas simple d'una partícula que es mou lliurement, hem arribat a la següent equació, que anomenem de Schrödinger:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} = i \hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} \quad (1.25)$$

Si tenim una partícula que es mou en un camp potencial  $V(x)$ , la seva energia total és suma de la seva energia cinètica més la seva energia potencial. En altres paraules, el parèntesi de l'equació (1.24) no és zero en aquest cas. Allò que és zero ara és  $(p^2/2m + V(x) - E)$ . A partir d'aquesta nova condició per a l'energia podem obtenir un anàleg de (1.25) per al cas de partícules que es mouen sotmeses a potencials externs:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)\right) \psi(x, t) = i \hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} \quad (1.26)$$

Per una altra banda, si derivem l'amplitud  $\psi$  una volta respecte de  $x$  i multipliquem el resultat per  $i\hbar$ , obtenim  $p$  dins l'integrand:

$$-i \hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial x} = \int -i \hbar \frac{\partial}{\partial x} f(p) e^{i(p x - E t)/\hbar} dp = \int p f(p) e^{i(p x - E t)/\hbar} dp \quad (1.27)$$

Si reflexionem sobre el que hem fet ens adonem que (1.26) s'origina com a conseqüència del valor zero de l'expressió clàssica  $(p^2/2m + V - E)$ . Reescrivim-la:

$$\begin{aligned} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) - i \hbar \frac{\partial}{\partial t}\right) \int f(p) e^{i(p x - E t)/\hbar} dp = \\ \int \left(\frac{p^2}{2m} + V - E\right) f(p) e^{i(p x - E t)/\hbar} dp = 0 \end{aligned} \quad (1.28)$$

La comparació de les parts esquerra i dreta de l'equació anterior suggereix una regla d'obtenció de l'equació (1.26) mitjançant substitucions formals. En

efecte, si partim de l'equació clàssica de l'energia,  $(p^2/2m + V - E)$ , i fem les substitucions formals:

$$p \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} ; \quad x \rightarrow x ; \quad E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \quad (1.29)$$

obtenim l'equació d'Schrödinger (1.26).

Tot just hem considerat el cas més general d'ona, la qual hem descrit com una superposició d'ones planes amb factors ponderals  $f(k)$ , sobre el valor dels quals no hem fet cap hipòtesi o restricció. Ara considerem l'altre cantó. Considerem una ona plana (que no sabem encara amb quin tipus de moviment va associada), substituïm les relacions de Planck i De Broglie per a obtenir la seva *versió* quàntica:

$$\psi = Ae^{i(px - Et)/\hbar}. \quad (1.30)$$

Podem comprovar que compleix l'equació (1.25). Però, a més a més, presenta algunes particularitats cridaneres: tant la seva primera com la seva segona derivada respecte de l'espai són equacions d'autovalors<sup>8</sup>, essent el moment lineal i l'energia cinètica els corresponents valors propis:

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \psi = p \psi \quad (1.31)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi = T \psi \quad (1.32)$$

la qual cosa està en consonància amb la *regla* empírica de construcció de les equacions quàntiques que acabem de trobar, eq. (1.29)<sup>9</sup>, la qual estableix correspondències entre magnituds físiques i operadors matemàtics. Cal dir, però, que estem encara davant de resultats parcials que cal anar interpretant i ordenant a mesura que construïm l'entramat de la nova mecànica. Deixem, doncs, el significat de tot açò, de moment, un poc en l'aire.

### 1.2.1 Estats estacionaris

En la subsecció anterior hem considerat el cas més general d'ona. Ara considerem un cas concret d'especial interès: el moviment estacionari. Estem

<sup>8</sup>Una 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  $\lambda$  és una constant anomenada autovalor o valor propi d'aquest operador.

<sup>9</sup>Noteu que no hi havia cap motiu per al signe menys de (1.29a). L'equació (1.31) pregona la conveniència d'introduir l'esmentat signe en (1.29a).

interessats a abordar problemes com ara el de la descripció de les òrbites estacionàries de l'àtom d'hidrogen on la hipòtesi de De Broglie proporcionà una imatge i interpretació d'allò més encertada.

Les vibracions de cordes de violins en poden servir per a recordar algunes de les característiques dels moviments macroscòpics estacionaris. Com es produeixen aquests moviments estacionaris? Quan una ona viatja sobre una corda i s'aproxima a un punt en el qual l'esmentada corda està subjecta rígidament a un suport, succeeix que el suport produeix forces de reacció sobre la corda com a resposta a l'ona incident. Aquestes forces varien, doncs, periòdicament i generen una segona ona (ona reflectada) idèntica a l'ona incident però que es propaga en direcció oposada. Si el moviment és estacionari, com és el cas de la corda de violí que està emetent una nota musical continuada, totes dues ones hi són permanentment presents, superposades, creant una sèrie de *nodes* (punts d'amplitud zero) i *antinodes* (punts d'amplitud màxima) que estan fixos en l'espai i el temps. Com no hi ha amortiment, les amplituds també són fixes i, aleshores, l'energia vibracional  $E_i$  de les partícules oscil·lants de la corda és constant ( $E_i = 1/2ka_i^2$ , on  $a_i$  és l'amplitud de la  $i$ -èsima partícula oscil·lant), com també ho és l'energia del moviment estacionari global.

Podem contemplar, doncs, el moviment ondulatori estacionari com la superposició de dues ones idèntiques  $f_+$  i  $f_-$  que viatgen en direccions oposades (ona incident i ona reflectada, Figura 1.6).

Si considerem moviments harmònics, i.e., relacions de tipus circular ( $f = A \cos kx$ ), podem escriure<sup>10</sup>:

$$f_+(x, t) = A \cos(kx - \omega t), \quad (1.33)$$

$$f_-(x, t) = A \cos(kx + \omega t). \quad (1.34)$$

La superposició de les dues ones dóna lloc a l'ona estacionària, l'amplitud de la qual podem escriure com:

$$\psi(x, t) = A \cos(kx + \omega t) + A \cos(kx - \omega t) \quad (1.35)$$

---

<sup>10</sup>Fixem-nos que des de la constància de la fase  $\varphi_+ = kx - \omega t$  deduïm que  $v_+ = \omega/k > 0$ , mentre que de la constància de la fase  $\varphi_- = kx + \omega t$  deduïm  $v_- = -v_+ = -\omega/k < 0$ , cosa que evidència el sentit contrari del moviment de les dues ones, que, excepte en açò, són idèntiques (mateixa amplitud i tipus de relació funcional).

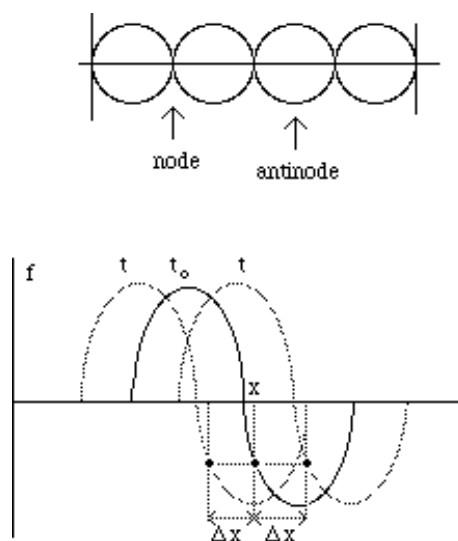


Figura 1.6: (a) Moviment ondulatori estacionari. (b) Ona incident i ona reflectida.

Recordant que  $\cos(a \pm b) = \cos a \cos b \mp \sin a \sin b$ , i que, aleshores,  $\cos(a + b) + \cos(a - b) = 2 \cos a \cos b$ , tenim que l'amplitud del moviment global està factoritzada com a producte d'una funció de l'espai multiplicada per una funció del temps:

$$\psi(x, t) = 2A \cos kx \cos \omega t \quad (1.36)$$

En altres paraules, no es tracta d'una ona progressiva, sinó d'una ona que presenta un patró estacionari amb *nodes* i *antinodes* en posicions fixes, la qual cosa deriva de la factorització esmentada.

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 significa, com acabem d'exemplificar, que l'amplitud, com una funció de l'espai i el temps, es pot factoritzar com producte d'una funció espacial per una funció temporal periòdica. L'equació més general d'aquest tipus que podem proposar és:

$$\psi(x, t) = f(x)g(t) \quad (1.37)$$

Si substituïm aquesta funció en (1.26), obtenim:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{f(x)} \frac{\partial^2 f(x)}{\partial x^2} + V(x) = i\hbar \frac{1}{g(t)} \frac{\partial g(t)}{\partial t} = \lambda \quad (1.38)$$

cosa que implica la factorització de l'equació diferencial en dues equacions de valors propis:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 f(x)}{\partial x^2} + V(x) f(x) = \lambda f(x) \quad (1.39)$$

$$i\hbar \frac{\partial g(t)}{\partial t} = \lambda g(t) \quad (1.40)$$

L'equació (1.40) té una solució immediata:  $g(t) = e^{-i\lambda t/\hbar}$ . Que representa  $\lambda$ ?. D'acord amb l'equació (1.28) podem escriure que:

$$\underbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)\right)}_{\hat{H}} \psi(x, t) = \int \underbrace{\left(\frac{p^2}{2m} + V\right)}_E f(p) e^{i(p x - E t)/\hbar} dp \quad (1.41)$$

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

Si el moviment és estacionari, no hi ha amortiment i  $E$  és una constant. Aleshores  $E$  pot quedar fora de la integral. A partir de l'equació anterior inferim, doncs, que:

$$\hat{H}\psi(x, t) = E\psi(x, t) \quad (1.42)$$

és a dir,

$$\hat{H}f(x)g(t) = Ef(x)g(t) \quad (1.43)$$

perquè a un moviment estacionari  $\psi(x, t) = f(x)g(t)$ . Com resulta que  $\hat{H}$  no actua sobre la coordenada temporal, tenim que:

$$\hat{H}f(x)g(t) = g(t)\hat{H}f(x) \quad (1.44)$$

A partir de les equacions (1.43) i (1.44) resulta:

$$\hat{H}f(x) = Ef(x). \quad (1.45)$$

Tornem ara sobre l'equació (1.39). Aquesta equació pot ser reescrita de la forma:

$$\hat{H}f(x) = \lambda f(x) \quad (1.46)$$

Amb la qual cosa la identificació de  $\lambda$  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 (1.39) o, el que és el mateix, l'equació (1.46), és l'equació de valors propis de l'energia total o operador hamiltonià  $\hat{H}$ <sup>11</sup>. Aquest operador l'hem construït, mitjançant les substitucions formals (1.29), en la fórmula clàssica de l'energia total. El seu valor propi és precisament l'energia total.

Un altre punt rellevant que cal que comentem és el fet que la funció  $g(t)$  que obtenim com a solució de l'equació d'ones és *necessàriament* complexa. Les funcions trigonomètriques sin, cos, etc. que poden obtenir-se com combinacions lineals de les exponencials complexes, **no** són solució de l'equació diferencial temporal. Aquest fet és significatiu perquè contrasta amb les solucions de l'equació clàssica de D'Alembert que poden ser *sempre* reals. (De fet, l'amplitud del moviment ondulatori és alguna cosa que es pot mesurar, i, en conseqüència, el resultat de la mesura ha de ser un número real). Els motius matemàtics deriven del fet que l'equació de D'Alembert presenta segones derivades, tant respecte de l'espai com respecte del temps, mentre que l'equació de Schrödinger presenta segona derivada respecte de l'espai i primera derivada respecte del temps. Però si l'*amplitud* de l'equació de Schrödinger pot ser un número complex, ens preguntem: què és l'ona pilot? on presenta amplitud? (és a dir, on està?). D'entrada direm que l'ona-pilot ha d'acompanyar la partícula en el seu recorregut. Aleshores ja tenim una primera condició que cal imposar a l'ona-pilot: que no presente amplitud allà on no hi pugui ser la partícula. Així doncs, per a sistemes lligats imposem:

$$\psi(x \rightarrow \pm \infty, t) = 0 \quad (1.47)$$

---

<sup>11</sup>En el cas de sistemes conservatius, és a dir, en aquells sistemes en els que el potencial és funció únicament de la posició, l'hamiltoniana  $H$  no és funció explícita del temps i per aquest motiu és una constant de moviment. Cal notar, però, que l'identificació d' $H$  com una constant de moviment i com l'energia total són dues coses diferents. Pot succeir que la variable  $t$  aparega explícitament en les coordenades de l'hamiltonià però no aparega de manera explícita en el propi hamiltonià. En aquest cas,  $H$  serà una constant de moviment però no serà l'energia total (vegeu-ne un exemple a l'apèndix H). En qualsevol text de mecànica superior poden trobar-se més detalls sobre la qüestió. Tanmateix cal dir que aquests detalls no seran d'una rellevància especial en la present exposició, atès el seu caràcter introductori. En tots els problemes que abordarem  $H$  serà identificable amb l'energia total.

Per una altra banda sabem que, clàssicament, la intensitat d'un moviment oscil·latori és proporcional al quadrat de la seva amplitud. Ja que  $\psi$  pot ser complexa, considerarem el quadrat del seu mòdul. Per tal d'assegurar la definició de l'anàleg de la intensitat clàssica, direm que el quadrat de l'esmentat mòdul ha d'ésser finit:

$$|\psi|^2 < \infty \quad (1.48)$$

Aquesta equació comporta la següent condició integral per a sistemes lligats:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi|^2 dx < \infty \quad (1.49)$$

Finalment considerem el cas en el qual l'ona que acompanya una partícula siga una pulsació. Haurà de succeir que la localització espacial de la partícula estiga *dins* del pols. De quina altra forma podria ser si no? En general, el caràcter de *guia* que té l'ona ens indueix a pensar que no podem trobar la partícula allà on l'*amplitud* de l'ona siga zero. Contràriament, com més intensa siga l'ona en una zona de l'espai més *raonable* serà que la partícula es trobe precisament en eixa zona. Amb altres paraules, resulta *raonable* establir una proporcionalitat entre la intensitat de l'ona pilot en un punt i la probabilitat  $P(x)$  que la partícula es trobe precisament en eixa posició:  $P(x) \propto |\psi|^2$ .

Aquesta interpretació és coherent amb la interpretació que prèviament hem donat de la REM, com una col·lecció de fotons: com major intensitat, major nombre de fotons. En el nostre cas hi ha, però, una sola partícula i parlarem de *probabilitat* en lloc de parlar de nombre de partícules.

Ja que la probabilitat total d'un fet és la unitat, serà convenient *normalitzar* l'amplitud d'ona. Ara veurem què volem dir amb *normalitzar*. Diem  $\varphi$  a l'amplitud de l'ona-pilot i imaginem que la integració a tot l'espai del quadrat del seu mòdul val  $N$ :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(x)^* \varphi(x) dx = N \quad (1.50)$$

definim, aleshores, una nova funció  $\psi$ :  $\psi = \varphi/\sqrt{N}$ . La integració a tot l'espai del quadrat del mòdul de l'amplitud d'aquesta nova funció ha d'ésser la unitat. Podem establir, aleshores, una igualtat entre el quadrat del seu mòdul i



la probabilitat.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x)^* \psi(x) dx = 1. \quad (1.51)$$

D'acord amb les interpretacions sobre probabilitats que hem realitzat, estem en disposició de calcular el valor mitjà  $\langle x \rangle$  de la posició de la partícula, per a la qual cosa fem ús simplement de la fórmula del valor mitjà:

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

on el denominador és la unitat en el cas de funcions normalitzades.

### 1.3 Estats estacionaris de la partícula en una caixa

Tot seguit aplicarem el formalisme introduït en la resolució d'un problema senzill: el moviment unidimensional lliure d'una partícula confinada a l'interior d'una caixa de longitud  $L$ .

Que la partícula té un moviment lliure dins de la caixa vol dir que no està sotmesa a cap potencial o força externa. Que està confinada vol dir que la seva coordenada  $x$  està acotada:  $0 \leq x \leq L$  (hi ha dues parets rígides i impenetrables, localitzades a  $x = 0$  i  $x = L$ , sobre les quals rebota la partícula). Com que en estats estacionaris l'energia total  $E$  és una constant de moviment<sup>12</sup>, el tipus de col·lisió que la partícula efectua ha d'ésser elàstic.

Clàssicament hi ha un nombre infinit *no numerable* d'estats estacionaris per a aquest problema. Tots ells descriuen una partícula rebotant contínua i elàsticament de paret a paret. La diferència entre els diversos estats és el valor del mòdul del moment lineal o, el que és equivalent, el valor de l'energia, que pot ser qualsevol número real no negatiu.

Abans de considerar el formalisme de l'equació d'ones, mostrarem les restriccions que, per a aquest problema, es deriven de la quantificació de Planck.

---

<sup>12</sup>Òbviament, si  $E$  no és constant, el sistema no podrà reproduir les mateixes configuracions espacials a intervals constants de temps.

En particular, aplicarem la regla de quantificació de l'acció de Somerfeld,  $\oint p dx = nh$ , per ser especialment adient per a introduir la quantificació en problemes mecànics.

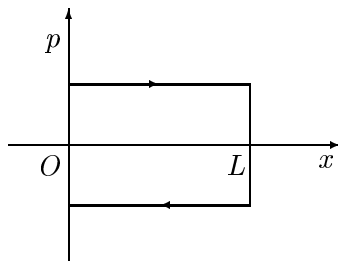


Figura 1.7: Representació en l'espai de fases  $(p, x)$  del moviment lliure d'una partícula confinada en una caixa de longitud  $L$ .

La figura presenta, en l'espai de fases, el moviment lliure corresponent a un estat estacionari de la partícula confinada en una caixa. La integral d'acció,  $\oint p dx$ , és precisament igual a l'àrea limitada per la corba que representa el moviment. En aquest cas, un rectangle d'àrea  $A = 2L|p|$ , on  $|p|$  és el mòdul del moment lineal. La regla de quantificació ens diu que aquesta àrea ha de valdre  $nh$ ,  $n = 1, 2, \dots$ . Alshores, el mòdul del moment lineal valdrà  $|p| = nh/2L$  i l'energia:

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{h^2}{8mL^2}n^2, \quad n = 1, 2, \dots \quad (1.53)$$

Veiem, doncs, que hi ha un nombre infinit però *numerable* d'estats, les energies dels quals no poden assumir qualsevol valor real no negatiu, sinó únicament aquells valors que deriven de la fórmula (1.53).

Des del punt de vista de la hipòtesi de De Broglie, si la partícula té un moment lineal de mòdul constant  $p$ , anirà acompanyada d'una ona de longitud d'ona també constant  $\lambda = h/p$ . Si ara impossem que l'ona ha d'ésser estacionària, aleshores, la longitud  $L$  de la caixa ha d'ésser un múltiple sencer de la semilongitud d'ona:  $L = n\frac{\lambda}{2}$ ,  $n = 1, 2, \dots$ . Aleshores el moment lineal serà  $p = h/\lambda = nh/2L$  i l'energia  $E = p^2/2m = h^2n^2/8mL^2$ ,  $n = 1, 2, \dots$ . Resultat idèntic a l'obtingut adés a partir de la regla de quantificació de Somerfeld. Ara estudiarem els resultats que se'n deriven del formalisme de l'equació d'ones.

L'equació d'ones estacionàries (la part espacial) per al cas d'aquesta partícula, la qual únicament presenta energia cinètica translacional, és, d'acord amb (1.39):

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

la solució de la qual és immediata:

$$\psi(x) = A \sin\left[\left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{1/2} x\right] \quad (1.55)$$

on  $A$  és una constant indeterminada que triarem de manera que (1.55) quede normalitzada<sup>13</sup>.

Arribats en aquest punt, i com és habitual en la resolució de qualsevol problema físic, cal imposar *les condicions de contorn*. En aquest cas, les esmentades condicions exigeixen que l'amplitud de l'ona siga zero fora de la caixa, i la causa és que assumim que la partícula hi està confinada dintre. En particular, la continuïtat de la funció d'ona<sup>14</sup> fa que l'amplitud siga zero als límits de la caixa, és a dir que:  $\psi(0) = \psi(L) = 0$ . Aquesta condició portada a (1.55) dóna lloc als següents valors permesos d'energia<sup>15</sup>:

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2 ; \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.56)$$

Cal resumir alguns resultats a què hem arribat:

<sup>13</sup>L'equació completa de la partícula en la caixa, incloent el temps, és doncs:

$$\psi(x, t) = A \sin\left[\left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{1/2} x\right] e^{iEt/\hbar},$$

funció que, òbviament, ha de donar compliment a l'equació 1.28:

$$\begin{aligned} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\right] A \sin\left[\left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{1/2} x\right] e^{iEt/\hbar} = \\ = \left[\left(\frac{\hbar^2}{2m} \frac{2mE}{\hbar^2} - i\hbar(-i\frac{E}{\hbar})\right) A \sin\left[\left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{1/2} x\right] e^{iEt/\hbar} = 0. \end{aligned}$$

<sup>14</sup>Cal adonar-se que l'amplitud de l'ona o funció d'ona es deriva dues voltes en l'equació de Schrödinger. Aleshores cal que imposar unes òbvies condicions de continuïtat i derivabilitat.

<sup>15</sup>Cal dir que la condició de contorn  $\sin kL = 0$  implica  $kL = n\pi$  amb  $n = 0 \pm 1 \pm 2 \dots$ . Ara bé, la solució  $n = 0$  és una funció idènticament nul·la en tot l'espai i cal desestimar-la (si  $n = 0$ , aleshores no hi ha ona i, per tant, no hi ha partícula). Addicionalment, la propietat  $\sin x = \sin(-x)$  fa que  $n$  i  $-n$  es corresponguen amb la mateixa funció. Per tot açò, a efectes pràctics, direm  $n = 1, 2, 3, \dots$

- La solució per a l'energia dels estats estacionaris està quantificada (no pot tenir qualsevol valor).
- El número quàntic  $n$  ha aparegut, de manera natural, en aplicar les condicions de contorn. Es veurà en altres exemples que l'aparició de números quàntics va lligada sempre a la imposició de les condicions de contorn.
- Hi ha un nombre infinit, però numerable, de nivells d'energia. El número  $n$  ens etiqueta els esmentats nivells.
- Les funcions d'ona vénen també etiquetades pel número quàntic  $n$ . En efecte, si substituïu el valor d'energia  $E$ , eq. (1.56) en l'equació (1.55) obtindreu l'equació següent<sup>16</sup>:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right). \quad (1.57)$$

Una volta tenim la funció d'ona provem si la seva primera derivada respecte de  $x$  és una equació de valors propis per al moment lineal, tal i com va succeir al cas de l'ona plana estacionària... El resultat és negatiu (!). Vol dir açò que el plantejament d'equacions de valors propis no és la manera general de calcular el valor de les magnituds físiques? Ara com ara, anotem el resultat negatiu obtingut i no donem resposta a la pregunta que s'ha suscitat. Tornarem sobre aquesta qüestió més endavant.

## 1.4 L'experiment del polaritzador de Dirac

Imaginem que fem passar un feix de llum monocromàtica a través d'un polaritzador vertical i després a través d'un polaritzador horitzontal (vegeu l'apèndix F). El resultat és que no hi ha llum emergent. Si intercalem, però, entre els dos polaritzadors, un tercer polaritzador addicional inclinat  $45^\circ$ , es produeix el sorprenent resultat que sí que hi ha llum emergent. És a dir, amb dos filtres

<sup>16</sup>Noteu que aquestes són la col·lecció d'ones planes que compleixen la condició d'estacionàries:  $n\lambda/2 = L$ . Cal afegir que la interpretació de  $|\psi|^2$  com probabilitat de presència ens dóna un resultat essencialment distint del que deriva d'un tractament clàssic. Tan sols si  $n$  és molt gran la distribució de probabilitats s'aproxima a la distribució clàssica (equiprobabilitat de qualsevol punt de la caixa). No hi ha però contradicció amb la mecànica clàssica quan s'aplica al món macroscòpic. Així, una bola de 2 grams en una caixa d'un metre de llargària que va a una velocitat  $v = 1 \text{ m/s}$  presenta una  $\lambda \approx 10^{-31} \text{ m}$ , cosa que proporciona la mateixa probabilitat de presència en qualsevol interval mesurable de la caixa, tal com prediu la mecànica clàssica.

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 dóna una resposta simple a aquest fet. Els camps elèctrics i magnètics es descomponen formalment en les seves components vertical i horitzontal (vegeu l'apèndix F). 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  $45^\circ$ , proporcionem un mecanisme per al pas de la llum. En efecte, imaginem que partim d'un potencial vector polaritzat  $\vec{A}_\theta$  (vegeu l'apèndix F). El polaritzador vertical deixa passar la component vertical,  $(A_\theta \cos \theta \vec{i})$ , d'aquest camp. El polaritzador de  $45^\circ$  deixa passar la component  $(A_\theta \cos \theta \sqrt{2}/2)$  del camp incident en una direcció de  $45^\circ$ . Finalment, el polaritzador horitzontal deixa passar la component **no nul·la**  $(A_\theta \cos \theta \sqrt{2}/2 \sqrt{2}/2)$  del camp incident, en la direcció horitzontal. La intensitat incident és proporcional al quadrat de l'amplitud incident,  $I_0 \propto A_\theta^2$ . La intensitat emergent, **no nul·la**, és proporcional al quadrat de l'amplitud emergent,  $I_f \propto A_\theta^2 \cos^2 \theta / 4$ .

Escriuem la descomposició vectorial de la radiació:

$$A_\theta = A_0 \vec{i} + A_{90} \vec{j} \quad (1.58)$$

El quadrat de l'amplitud és proporcional a la intensitat, és a dir, és proporcional al nombre de fotons. Els quadrats de les components  $A_0$  i  $A_{90}$  estan relacionades entre si:

$$|A_0|^2 = \cos^2 \theta |A_\theta|^2 \quad ; \quad |A_{90}|^2 = \sin^2 \theta |A_\theta|^2 \quad (1.59)$$

$$|A_0|^2 + |A_{90}|^2 = |A_\theta|^2 (\cos^2 \theta + \sin^2 \theta) = |A_\theta|^2 \quad (1.60)$$

De les equacions (1.59),(1.60) 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 (1.59),(1.60) 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 (1.58), (1.59),(1.60)? Com que el fotó és

l'*indivisible lluminós*, és a dir, el paquet més petit possible d'acció, 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 quede 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  $\vec{A}_\theta$ ,  $\vec{A}_0$ ,  $\vec{A}_{90}$  a les amplituds d'un fotó polaritzat  $\theta^\circ$ ,  $0^\circ$  i  $90^\circ$ , respectivament. Tenim que:

- El quadrat dels coeficients de l'expansió de l'amplitud  $\vec{A}_\theta$  en termes de la base  $\vec{A}_0, \vec{A}_{90}$  ( $\vec{A}_\theta = \cos\theta\vec{A}_0 + \sin\theta\vec{A}_{90}$ ) 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 és la REM, és precisament igual al nombre de fotons absorbits. En els col·lectius estadístics, la probabilitat de ser absorbit i la fracció de fotons absorbits 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 REM 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 REM). 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 <sup>17</sup>. 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 podem 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 podem 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 ... Pot ser la lectura d'aquesta darrera discussió s'entenga millor en una segona lectura de les presents notes, una volta s'estiga un poc més familiaritzat amb la teoria quàntica.

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 anomenarem *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*). Entenem per *conjunt complet* aquell conjunt de funcions que tenen la següent propietat: qualsevol estat

---

<sup>17</sup>vegeu e.g. Baggott[2]. També Sudbery[13]

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  $\phi_i$  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.

## 1.5 Un problema pendent de la partícula en la caixa

Introduïm el canvi  $k = n\pi/L$  en (1.57). Expandim la funció  $\sin x$  com suma de funcions exponencials complexes ( $\sin x = (e^{ix} - e^{-ix})/2i$ ). Anomenem  $f_{\pm}^k = e^{\pm ikx}$ . Amb aquests canvis l'equació (1.57) queda:

$$\psi_k(x) = A(f_+^k - f_-^k) \quad (1.61)$$

on  $A$  és la constant de normalització.

El conjunt de funcions ( $f_{\pm}^k$ ) es comporten com un *conjunt complet*, en funció del qual podem escriure qualsevol de les solucions de la partícula en la caixa. De qui són funció pròpia les funcions ( $f_{\pm}^k$ )? Plantegem l'equació de valors propis del moment lineal:

$$\frac{\hbar}{i} \frac{d\Phi}{dx} = (\hbar k) \Phi \quad (1.62)$$

Comprovem que les solucions d'aquesta equació són, precisament, les funcions ( $f_{\pm}^k$ ). En particular,  $e^{+ikx}$  és funció pròpia del moment lineal amb un valor propi  $(+k\hbar)$ , i  $e^{-ikx}$  és funció pròpia del moment lineal amb un valor propi  $(-k\hbar)$ .

Aquestes funcions, però, no compleixen les *condicions de contorn* de la caixa i, en conseqüència, **no són solucions acceptables** del problema.

Provem d'interpretar físicament el significat de l'equació (1.61). Tenim que la nostra funció d'ona és una superposició en igual proporció de "partícules" amb un moment lineal  $\hbar k$  i "partícules" amb un moment lineal  $-\hbar k$ <sup>18</sup>. Això implica

<sup>18</sup>Si el moment lineal d'una partícula és constant en mòdul i direcció, aquesta s'allunya uniformement del lloc on està en un cert temps  $t_0$ . Si el temps es fa suficientment gran ( $t \rightarrow \infty$ ) la partícula s'haurà perdut ( $x \rightarrow \infty$ ). Estem en front d'un sistema no lligat. Si la probabilitat de trobar la partícula no es fa zero a mesura que  $x \rightarrow \infty$ , la suma de probabilitats de trobar la partícula en qualsevol lloc,  $P = \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi|^2 dx$ , divergeix ( $P \rightarrow \infty$ ).



que si fem una mesura del moment lineal quan la nostra partícula en la caixa estiga en un estat estacionari, produïrem necessàriament una **reducció** de la funció d'ona<sup>19</sup>.

Cal notar que la construcció teòrica que estem fent és el d'una teoria *incompleta*, en el sentit que **no** tots els atributs o variables del sistema poden ser calculades. Més encara, en la teoria que anem construint trobem *incompatibilitat de coneixement simultani* de certes variables del sistema (en el cas estudiat de la partícula en la caixa, la direcció del desplaçament i l'energia)<sup>20</sup>.

Continuem, però, amb la nostra investigació teòrica: És esperable que el valor mitjà del moment lineal  $\langle p \rangle$  de la partícula siga zero. En efecte, l'expressió del valor mitjà, juntament amb la consideració probabilística (o de factor de pes) del quadrat dels coeficients, ens confirmen la nostra tesi:

$$\langle p \rangle = \sum_i |c_i|^2 p_i = \hbar k - \hbar k = 0. \quad (1.63)$$

L'existència de conjunts complets (o bases) en termes dels quals és possible escriure qualsevol funció d'ona solució del nostre sistema, confereix estructura de subespai vectorial al conjunt de totes les funcions d'ona possibles de tal sistema. Ara estudiarem algunes propietats matemàtiques del producte escalar (vegeu l'apèndix A de Ref. [12]). A priori, el *domini* de les funcions és tot l'espai, per la qual cosa hem de considerar les integrals esteses a tot l'espai. En el cas de la partícula confinada en una caixa, les funcions són zero fora de la caixa (no hi ha partícula fora de la caixa(!)), per la qual cosa n'hi ha prou a calcular la integral dins de la caixa. Les integrals que cal calcular són:

$$\frac{2}{L} \int_0^L \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \sin\left(\frac{n'\pi}{L}x\right) dx = \delta_{n,n'} \quad (1.64)$$

---

Aquest resultat és general per a sistemes no lligats.

<sup>19</sup>Més endavant mostrarem que el principi de Heisenberg impossibilita la realització d'una mesura exacta del moment lineal en sistemes confinats en regions finites de l'espai.

<sup>20</sup>Cal comprendre que mentre que  $E$  és una constant de moviment, no ho és la direcció del desplaçament. Compatible amb un únic valor  $E$  no hi ha una única direcció de desplaçament. Coneguda  $E$ , cal mesurar el sistema per a determinar l'esmentada direcció. Si aquesta mesura es realitza sobre un sistema microscòpic podem alterar, *a priori*, l'estat del sistema i, eventualment, el valor de l'energia  $E$ . Aquest és el sentit de la possible incompatibilitat.

on  $\delta$  és l'anomenat delta de Cronecker que val 1 si  $n = n'$  i 0 si  $n \neq n'$ . L'equació (1.64) ens diu que les funcions d'estat de la partícula en una caixa són ortogonals.

### Exercici

Demostreu l'equació (1.64). Ajuda:  $\sin x = \frac{e^{ix} - e^{-ix}}{2i}$ .

Calculem de manera semblant el producte escalar de funcions pertanyents a l'altre conjunt complet de funcions pròpies del moment lineal. En aquest cas, les funcions s'estenen a tot l'espai. Ens cal doncs, integrar tot l'espai. Amb l'objecte d'evitar problemes de divergències en el càlcul d'integrals, calcularem aquestes com el límit de les integrals calculades dins la caixa, en fer infinita la longitud d'aquesta. També, per tal de fer un tractament igualitari als dos límits d'integració, triem una caixa amb el centre (i no un extrem com havíem fet adés) en  $x = 0$ . Les integrals que apareixen són:

$$\lim_{L \rightarrow \infty} \int_{-L/2}^{L/2} \frac{1}{\sqrt{L}} e^{-ikx} \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ik'x} dx = \delta_{k,k'} \quad (1.65)$$

$\delta_{k,k'}$  és el delta de Cronecker<sup>21</sup>.

#### 1.5.1 Valors mitjans

Sorgeix la pregunta sobre l'existència d'algun camí alternatiu que ens permeta calcular el valor mitjà de qualsevol magnitud física d'un sistema a un estat  $\phi$  sense que calga l'enorme (de vegades impossible) tasca de:

- Tenir coneixement de tots els valors propis que l'esmentada magnitud pot assolir.

---

<sup>21</sup>La deducció és immediata. Abans de fer el pas al límit cal adonar-se que si  $k = k'$  la integral és independent del valor  $L$  i val la unitat. Aleshores, aquest mateix valor unitat correspon al límit  $L \rightarrow \infty$ . Si  $k \neq k'$  integrant obtenim  $\left[ \frac{e^{i\Delta k L/2}}{L} \right]$ . Aquest valor té una part real,  $\left[ \frac{\cos(\Delta k L/2)}{L} \right]$ , i una part imaginària,  $\left[ \frac{\sin(\Delta k L/2)}{L} \right]$ . Com en els dos casos el numerador és una funció acotada entre  $(-1, +1)$ , el corresponent límit  $L \rightarrow \infty$ , tant de la part real com de la imaginària, és zero.

- Calcular la base (sovint amb un nombre infinit d'elements) associada a la magnitud física cercada.
- Calcular la descomposició de  $\phi$  com una combinació lineal de l'esmentada base.

Per a donar una resposta considerem un estat *no propi*  $\phi$  de l'operador  $\hat{Q}$ . Imaginem que aquest operador té un conjunt complet de funcions pròpies ( $\Phi_i$ ) (que assumirem ortonormal), associades a un conjunt de valors propis ( $q_i$ ). Imaginem-nos l'expansió de  $\phi$  en termes d'aquest conjunt complet:

$$\phi = \sum_i c_i \Phi_i \quad (1.66)$$

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

$$\hat{Q}\phi = \sum_i c_i \hat{Q}\Phi_i = \sum_i c_i q_i \Phi_i. \quad (1.67)$$

Multipliquem ara a l'esquerra per  $\phi^*$  i integrem tot l'espai:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \phi^* \hat{Q}\phi dx = \sum_{ij} c_j^* c_i q_i \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi_j^* \Phi_i dx = \sum_i |c_i|^2 q_i = \langle \hat{Q} \rangle \quad (1.68)$$

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

$$\langle \hat{Q} \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi^* \hat{Q}\phi dx. \quad (1.69)$$

Aquest resultat, particularitzat al cas en que  $\hat{Q}$  represente el moment lineal, l'haguérem pogut deduir directament a partir del valor expectació de la coordenada, eq. (1.52), l'equació de Schrödinger (1.26) i la condició  $\psi(x = \pm\infty, t) = 0$  que vol dir que el sistema no pot desaparèixer allunyant-se indefinidament fins una distància infinita.<sup>22</sup>

<sup>22</sup>La present deducció és una forma d'aplegar al primer teorema d'Ehrenfest, eq. (2.29), per una via un poc diferent (però equivalent) a la que es desenvoluparà en el segon capítol. En la següent deducció considerarem funcions normalitzades, de manera que l'eq. (1.52) es resumeix a:

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \psi(x, t)^* x \psi(x, t). \quad (1.70)$$

Com que la notació integral és un tant incòmoda, d'ara en avant farem ús de la notació de Dirac per a les integrals. Per exemple, fent ús d'aquesta nova notació (1.69) s'escriu:

$$\langle \hat{Q} \rangle = \langle \phi | \hat{Q} | \phi \rangle \quad (1.80)$$

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

$$\langle p(t) \rangle = m \frac{d}{dt} \int dx \psi(x,t)^* x \psi(x,t) = \int dx x m \frac{d}{dt} [\psi(x,t)^* \psi(x,t)]. \quad (1.71)$$

Tenim en compte ara l'equació de Schrödinger, eq. (1.26), que reescrivim en la forma:

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \frac{i}{\hbar} V(x) \psi \quad (1.72)$$

o, alternativament,

$$\frac{\partial \psi^*}{\partial t} = -\frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2} + \frac{i}{\hbar} V(x) \psi^*. \quad (1.73)$$

Des de les eqs. (1.72) i (1.73), previ multiplicar-les per  $\psi^*$  i  $\psi$ , respectivament, tenim que:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\psi^* \psi) \equiv (\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t}) = \frac{i\hbar}{2m} (\psi^* \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \psi \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2}). \quad (1.74)$$

Portant aquest resultat a l'eq. (1.71) ens condueix a que:

$$\langle p(t) \rangle = \int dx x \left( \frac{i\hbar}{2} \right) (\psi^* \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \psi \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2}). \quad (1.75)$$

Escrivint en l'eq. (1.75)  $dx \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = d(\frac{\partial f}{\partial x}) = df'$  i procedint a integrar per parts, amb la condició que  $\psi(\pm\infty) = \psi(\pm\infty)^* = 0$ , obtenim,

$$\langle p(t) \rangle = \frac{i\hbar}{2} \int [x \psi^* d(\psi') - x \psi d(\psi'^*)] \quad (1.76)$$

$$= -\frac{i\hbar}{2} \int [\psi' d(x\psi^*) - \psi'^* d(x\psi)] \quad (1.77)$$

$$= -\frac{i\hbar}{2} \int dx \left[ \frac{\partial \psi}{\partial x} \psi^* - \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \psi \right]. \quad (1.78)$$

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:

$$\langle p(t) \rangle = -\frac{i\hbar}{2} 2 \int dx \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} = \int dx \psi^* (-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}) \psi, \quad (1.79)$$

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

Vull fer notar per a finalitzar aquesta discussió que les equacions (1.69) o (1.80) no són més que una generalització de l'equació (1.52) que havia estat construïda per a calcular el valor mitjà de la posició de la partícula.

Hem anat prou lluny com perquè siga convenient fer una recapitulació:

1. La funció  $\sin x$  no és funció pròpia del moment lineal. Per aquest motiu el coneixement del moment lineal queda indeterminat (precisant, és el signe el que queda indeterminat). En un estat estacionari, la partícula confinada en una caixa estarà permanentment rebotant de paret a paret. Per això, la direcció no està ben definida (!).
2. Hem obtingut (1.80) com la fórmula general per al càlcul de valors mitjans.
3. Si una funció és simultàniament funció pròpia de dos operadors, el coneixement simultani de les magnituds físiques associades a aquests operadors seria possible. Parlarem aleshores de *variables compatibles*.

I ara dues preguntes obligades:

1. Seran sempre ortogonals les funcions pròpies d'un operador? O, el que és equivalent: Serà sempre vàlida l'equació (1.80)? (No oblidem que hem assumit l'ortogonalitat per a poder demostrar l'equació (1.68) i per tant l'equació (1.80)).
2. Quines variables són compatibles i per què?

### 1.5.2 Funcions ortogonals

Hem acabat la darrera subsecció fent dues preguntes. Ara contestarem la primera. Fem notar en primer lloc que el valor de les magnituds físiques són resultats de mesures i vénen, doncs, expressats mitjançant números reals. Però hem assumit que els valors observables d'una magnitud física han d'ésser autovalors de l'operador associat. Aleshores, les magnituds físiques han d'estar associades a operadors amb autovalors reals.

Hi ha un tipus d'operadors, anomenats operadors hermítics que tenen aquesta propietat. El moment lineal i la posició són hermítics. La definició d'operador hermític és la següent: *un operador és hermític si coincideix amb el seu adjunt*. Tot seguit explicarem un poc més la definició: Diem que un operador

$\hat{Q}$  és hermític si i sols si:

$$\int \psi_i^* \hat{Q} \psi_j dx = \int (\hat{Q} \psi_i)^* \psi_j dx \quad (1.81)$$

açò mateix en notació de Dirac s'expressa com:

$$\langle \psi_i | \hat{Q} | \psi_j \rangle = \langle \psi_j | \hat{Q} | \psi_i \rangle^* \quad (1.82)$$

Per a comprovar que els valors propis de  $\hat{Q}$  són reals utilitzarem  $\psi_i$ , una de les seves funcions pròpies, considerarem l'equació (1.82) en el cas particular  $i = j$ , i anomenarem  $\lambda_i$  a l'autovalor associat a  $\psi_i$ . 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 (1.82), fa concloure que  $\lambda = \lambda^*$ , és a dir, que  $\lambda$  és real.

Hem demostrat que els autovalors del operador hermític són reals. Ara demostrarem que els autovectors associats amb valors propis distints són ortogonals. Ho derivarem també des de la seva definició, eq. (1.82). Considerem dues funcions pròpies  $\psi_i, \psi_j$  amb valors propis  $\lambda_i \neq \lambda_j$ :

$$\langle \psi_i | \hat{Q} | \psi_j \rangle = \lambda_j \langle \psi_i | \psi_j \rangle$$

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

Considerant l'igualtat dels membres esquerres derivada de l'equació (1.82), 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 propi<sup>23</sup>. Aleshores, sempre és possible triar funcions degenerades que siguin ortogonals.

### 1.5.3 Compatibilitat i regles de commutació

En aquesta subsecció contestarem a la pregunta formulada anteriorment: quines variables són compatibles i per què? 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  $\hat{P}$  i  $\hat{Q}$  que commuten. És a dir, que per a qualsevol funció  $\Phi$ ,  $\hat{P}\hat{Q}\Phi = \hat{Q}\hat{P}\Phi$ . Triem, en particular, la enèsima funció pròpia de  $\hat{Q}$ :  $\hat{Q}\Phi_n = q_n\Phi_n$ . Tenim que:

$$\hat{Q}(\hat{P}\Phi_n) \equiv \hat{Q}\hat{P}\Phi_n = \hat{P}\hat{Q}\Phi_n = q_n(\hat{P}\Phi_n) \quad (1.83)$$

des de (1.83) inferim que  $(\hat{P}\Phi_n)$  és funció pròpia de  $\hat{Q}$  amb autovalor  $q_n$ . Si  $\Phi_n$  és no degenerada, aleshores  $(\hat{P}\Phi_n)$  ha d'ésser idèntic a  $\Phi_n$  excepte, tal vegada, un factor multiplicatiu constant. És a dir,  $\hat{P}\Phi_n = p_n\Phi_n$ , 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 llarga<sup>24</sup>.

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 va passar amb l'hamiltonià de la partícula

<sup>23</sup>La demostració és trivial: si resulta que  $\hat{Q}\psi_i = \lambda\psi_i$  i  $\hat{Q}\psi_j = \lambda\psi_j$ , tenim que  $\hat{Q}(a\psi_i + b\psi_j) = (a\lambda\psi_i + b\lambda\psi_j) = \lambda(a\psi_i + b\psi_j)$ .

<sup>24</sup>Suposem que  $\hat{Q}\Phi_n = q\Phi_n$  i també que  $\hat{Q}\Phi_m = q\Phi_m$ . Si  $\hat{P}$  i  $\hat{Q}$  commuten,  $\hat{Q}(\hat{P}\Phi_n) = \hat{P}(\hat{Q}\Phi_n) = q(\hat{P}\Phi_n)$ . Aleshores necessàriament  $\hat{P}\Phi_n = c_n\Phi_n + c_m\Phi_m$  i, anàlogament,  $\hat{P}\Phi_m = d_n\Phi_n + d_m\Phi_m$ . En conseqüència sempre 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  $\hat{P}\Psi_i = p\Psi_i$ ,  $i = 1, 2$ . En efecte, si escrivim  $\hat{P}(\Phi_n + \lambda\Phi_m) = p(\Phi_n + \lambda\Phi_m)$  i substituïm el resultat d'aplicar  $\hat{P}$  a  $\Phi_n$  i  $\Phi_m$ , obtenim dues equacions per a  $\lambda$  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  $d_m$ .

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

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

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.

### Exercicis

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

Solució:

$$\begin{aligned} [\hat{p}, \hat{x}]\phi &= -i\hbar \frac{d}{dx}(x\phi) + i\hbar x \frac{d\phi}{dx} \\ &= -i\hbar\phi - i\hbar x \frac{d\phi}{dx} + i\hbar x \frac{d\phi}{dx} \\ &= -i\hbar\phi \end{aligned} \quad (1.84)$$

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

Solució:

$$\begin{aligned} [\widehat{\Delta p}, \widehat{\Delta x}] &= [\hat{p} - \langle p \rangle, \hat{x} - \langle x \rangle] \\ &= [\hat{p}, \hat{x}] - [\langle p \rangle, \hat{x}] - [\hat{p}, \langle x \rangle] + [\langle p \rangle, \langle x \rangle] \\ &= -i\hbar - 0 - 0 + 0 \\ &= -i\hbar \end{aligned} \quad (1.85)$$

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

Solució:

$$\begin{aligned} F &= (\alpha \widehat{\Delta p} + i \widehat{\Delta x})(\alpha \widehat{\Delta p} - i \widehat{\Delta x}) \\ &= \alpha^2 \widehat{\Delta p}^2 + \widehat{\Delta x}^2 - i\alpha(\widehat{\Delta p} \widehat{\Delta x} - \widehat{\Delta x} \widehat{\Delta p}) \\ &= \alpha^2 \widehat{\Delta p}^2 + \widehat{\Delta x}^2 - \alpha\hbar \end{aligned} \quad (1.86)$$



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

$$\begin{aligned} \langle F \rangle &= \alpha^2 \Delta p^2 + \Delta x^2 - \alpha \hbar \geq 0 \\ d\langle F \rangle/d\alpha = 0 &= 2\alpha \Delta p^2 - \hbar \\ d^2 \langle F \rangle/d\alpha^2 &= 2\Delta p^2 \geq 0 \\ &\rightarrow \alpha_{min} = \frac{\hbar}{2} \Delta p^{-2} \end{aligned} \quad (1.87)$$

aleshores, el menor valor possible<sup>25</sup> 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  $\Delta p^2$  tenim que:

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

d'on deriva directament el principi de Heisemberg<sup>26</sup>:

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

4. Utilitzeu un conjunt de funcions integrables i comproveu que  $\hat{p}$  és hermitic. És hermitic en considerar-lo un operador definit en l'espai expandit pel conjunt de funcions  $(e^{ikx})$ ? Demostreu que l'operador  $d/dx$  no és hermitic.
5. Apliqueu les regles de quantificació de Sommerfeld-Wilson 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.
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  $\int \sqrt{a^2 - x^2} dx$ .)

<sup>25</sup>Aquest valor ha d'ésser necessàriament positiu per ser el valor mitjà del quadrat d'un mòdul.

<sup>26</sup>Cal adonar-se que de la demostració se deriva que:

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

8. Demostreu que

- (a) la velocitat de fase  $v_p$  de l'ona que acompanya una partícula lliure és superlumínica:  $v_p = \frac{c^2}{v}$ .
- (b) l'energia relativista d'una partícula,  $E = mc^2$  és també expressable com  $E^2 = m_0^2 c^4 + p^2 c^2$ .
- (c) la velocitat de grup  $v_g$  de l'ona que acompanya una partícula lliure coincideix amb la velocitat  $v$  de la partícula

(Ajuda:  $v_p = \omega/k$ ;  $m = m_0/\sqrt{1 - (\frac{v}{c})^2}$ ;  $v_g = d\omega/dk$ . Intenteu-ho almenys abans de mirar la solució al peu de pàgina 27).

És oportú fer un comentari respecte la pulsació que acompanya la partícula lliure. En un medi homogeni (on es mou la partícula) la velocitat de fase de les ones que es superposen per a formar el pols hauria de ser la mateixa per a totes les freqüències i, aleshores, coincidir també amb la velocitat de grup. El resultat que s'obté confirma que la velocitat de fase de les ones,  $v_p = c^2/v$ , on  $v$  és la velocitat de la partícula, és la mateixa per a totes les ones que formen el pols, però el seu valor és superior a la velocitat de la llum (!) i no és igual a la velocitat de grup  $v_g$  la qual coincideix amb la velocitat  $v$  de la partícula lliure. Vol dir açò que la *nova* mecànica ondulatoria de Schrödinger no és una reescriptura de la mecànica ondulatoria clàssica. I és per aquest motiu que podrà donar resposta a problemes que escapen a la interpretació clàssica.

- 9. Imagineu que  $\Phi_1$  i  $\Phi_2$  són dues funcions pròpies **no** ortogonals de l'hamiltonià  $\hat{H}$  amb el mateix valor propi. Construïu, a partir d'aquestes, altres dues funcions pròpies de l'hamiltonià  $\hat{H}$  amb el mateix valor propi però que siguin ortogonals entre si.
- 10. Imagineu que  $(\phi_i)$  és un conjunt complet de funcions pròpies de dos operadors lineals  $\hat{R}$  i  $\hat{P}$ . Demostreu que  $[\hat{R}, \hat{P}] = 0$ .
- 11. Diem que els observables  $A, B \dots L$  formen un conjunt **complet** d'observables que commuten si tenen un *única* conjunt complet de funcions

$$v_p = \frac{\omega}{k} = \frac{\hbar\omega}{\hbar k} = \frac{E}{p} = \frac{mc^2}{mv} = \frac{c^2}{v}$$

$$m_0^2 c^4 + p^2 c^2 = m_0^2 c^4 + \frac{m_0^2 v^2 c^2}{1 - (\frac{v}{c})^2} = \frac{m_0^2 c^4}{1 - (\frac{v}{c})^2} = m^2 c^4 = E^2$$

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{dE}{dp} = \frac{d}{dp} \sqrt{m_0^2 c^4 + p^2 c^2} = \frac{pc^2}{E} = \frac{mvc^2}{mc^2} = v$$

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,  $A = A(p, x)$ . Imposau  $[\hat{A}, \hat{p}] = 0$  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  $A$ .)

12. 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?

13. Per a  $t = 0$  la funció d'ona d'un sistema resulta ser:

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

- Determineu  $c_3$ .
  - Determineu  $\Psi(x, t)$ .
  - Determineu el valor mitjà d'energia  $\langle E \rangle$ , per a  $t = 0$  i  $t = 1 \text{ sec}$ . Són idèntics els resultats? per què?
14. 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?

15. 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).

### Comentari

Hem introduït al llarg de les pàgines anteriors i els apèndixs la construcció d'una visió no clàssica del món microscòpic. Hem establert una sèrie de regles que ens proporcionen valors numèrics els quals es corresponen amb magnituds mesurables dels sistemes considerats. En conjunt hem construït una teoria matemàticament coherent. A més a més sembla que funciona. En la secció següent sintetitzarem, d'una manera ordenada en forma de postulats de la nova teoria totes les idees i fórmules que han anat apareixent. La darrera etapa a cobrir és aplicar la teoria a més i més situacions contrastables amb experiments, per a revalidar la seva validesa. Açò és precisament el que s'ha fet des que l'any 1900 es va originar la nova teoria, i sembla ser que la mecànica quàntica és un dels edificis més sòlids de què disposa la ciència.

## 1.6 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 enunciarèrem ha estat presentada per McWeene[9]. El cinquè dels postulats que presentarem fa referència a l'*spin*. L'*spin* 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 el capítol 3.

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

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (1.88)$$

on  $\hat{\mathcal{H}}$  és l'operador hamiltonià associat amb la funció clàssica de Hamil-

ton. Aquesta equació<sup>28</sup> 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  $\Psi$  segueix (1.88), el mateix succeeix amb la funció  $(c\Psi)$ , on  $c$  representa qualsevol constant complexa.

**corolari 2.** Quan  $\hat{H}$  no depen del temps, l'equació (1.88) té solucions especials que representen *estats estacionaris*,

$$\Psi = \Phi e^{-iEt/\hbar} \quad (1.89)$$

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

$$\hat{H}\Phi = E\Phi. \quad (1.90)$$

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

$$\langle A \rangle = \langle \Phi | \hat{A} | \Phi \rangle. \quad (1.91)$$

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

**corolari 3.** El paràmetre  $E$  que apareix en les equacions d'estats estacionaris (1.89) i (1.90) 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:

$$|\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N; t)|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N = \mathcal{P}(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \quad (1.92)$$

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  $\Psi$  si i sols si  $\Psi$  és funció pròpia de l'operador  $\hat{A}$  associat a  $A$ . Aquest valor concret és precisament el valor propi. Simbòlicament aquesta relació s'escriu,

$$\hat{A}\Psi = A\Psi. \quad (1.93)$$

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

<sup>28</sup>Identifiquem les equacions (1.88) i (1.26).

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

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2} \langle \Psi | \hat{C} | \Psi \rangle \quad (1.94)$$

on,

$$i\hat{C} = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = [\hat{A}, \hat{B}] \quad (1.95)$$

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:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle A \rangle = \langle \Psi | (\hat{A}\hat{H} - \hat{H}\hat{A}) | \Psi \rangle + \langle \Psi | \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} | \Psi \rangle \quad (1.96)$$

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

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

$$\Delta E \Delta t \geq 1/2 \hbar \quad (1.97)$$

on  $\Delta E$  és la incertesa (rel quadrada de la desviació quadràtica) en l'energia d'un sistema i  $\Delta t$  és el temps que cal perquè el valor mitjà de la variable dinàmica  $A$  canvie una quantitat comparable a la seva incertesa  $\Delta A$ . Aquest temps ve donat per la fórmula:

$$\Delta t = \frac{\Delta A}{d/dt \langle A \rangle}. \quad (1.98)$$

La deducció podem fer-la des de les eqs. (1.94) i (1.96) amb  $\hat{B} = \hat{H}$  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  $\Delta t$  com indica l'eq. (1.98) en l'eq. (1.96) obtenim (identificant  $\Delta E = \Delta H$ ),

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

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

**corolari 9.** Les solucions  $\Phi_k$  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  $\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \delta_{ij}$ .

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

**corolari 11.** Si el vector d'estat  $\Psi$  d'un sistema és expressat en termes d'autovalors  $\Psi_k$ ,

$$\Psi = \sum_k c_k \Psi_k, \quad (1.99)$$

la probabilitat que el sistema arribe a assolir l'estat  $\Psi_k$  com a resultat d'un experiment dissenyat per a assolir-lo ve donat per:

$$w_k = |c_k|^2 = |\langle \Psi_k | \Psi \rangle|^2. \quad (1.100)$$

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:

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = [\hat{y}, \hat{p}_y] = [\hat{z}, \hat{p}_z] = i\hbar \quad (1.101)$$

mentre que els de dues partícules distintes sempre commuten.

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

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

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

que origina l'spin ve relacionat amb ell per l'equació  $\mu = -g\beta\hat{\mathcal{S}}$ , on  $\beta$  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'spin commuten amb tots els operadors que representen magnituds *clàssiques* però no commuten entre si.

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

$$\begin{aligned}[\hat{\mathcal{S}}_x, \hat{\mathcal{S}}_y] &= i\hat{\mathcal{S}}_z \\[\hat{\mathcal{S}}_y, \hat{\mathcal{S}}_z] &= i\hat{\mathcal{S}}_x \\[\hat{\mathcal{S}}_z, \hat{\mathcal{S}}_x] &= i\hat{\mathcal{S}}_y\end{aligned}\tag{1.102}$$

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] Bagott J., Quantum Mechanics and the nature of physical reality, *J. Chem. Educat.*, 67:639, 1990.
- [3] De Broglie L., *Les Grands Problemes des Ciencias I: La Physique Quantique, restera-t-elle indeterministe?*, Libraire du bureau des longitudes de l'Ecole Polytechnique, Paris, 1953.
- [4] Dirac P.A.M., *Principios de Mecánica Cuántica*, Ariel, Barcelona, 1967.
- [5] Feynman R.P. and Hibbs A.R., *Quantum Mechanics and Path Integrals*, McGraw-Hill, New York, 1965.
- [6] Gamov G., *Trente années qui ébranlèrent la Physique*, Dunod, Paris, 1968.
- [7] Harris R. A. i Strauss H.L., Paradoxes from the Uncertainty Principle, *J. Chem. Educat.*, 55:374, 1978.
- [8] Heisenberg W., *Physics and Philosophy: The revolution in Modern Science*, Haper and Row, New York, 1962.
- [9] McWeene R., *Quantum Mechanics: Principles and Formalism*, Permagom Press, Oxford, 1972.
- [10] Messiah A., *Mecánica Cuántica*, Tecnos, Madrid, 1973.
- [11] Nelson P.G., How do electrons get across nodes?, *J. Chem. Educat.*, 67: 643, 1990.
- [12] Planelles J. *Teoria de Grups de Simetria*, Col·lecció Material Docent, Publicacions de la Universitat Jaume I, Castelló, 1996.
- [13] Sudbery A., *Quantum Mechanics and the Particles of Nature. An outline for Mathematicians*, Cambridge University Press, 1989.
- [14] Wichmann E.H., *Física Cuántica. Berkeley physics course - 4*, Reverté, Barcelona, 1972.
- [15] Young H. D., *Fundamentos de Óptica y Física Moderna*, McGraw-Hill, Mexico, 1971.



## Capítol 2

# Imatges clàssiques

### 2.1 Límit clàssic de la mecànica quàntica

Al capítol 1 hem presentat les bases de la teoria quàntica. Com dèiem, la nova mecànica sorgeix de l'estudi de la radiació del cos negre. Particularitzant, l'origen d'aquesta nova mecànica fou la hipòtesi de Planck sobre la quantificació de l'acció. A l'apèndix A es relata com, per a obtenir la fórmula de la radiació del cos negre, Planck utilitzà la mecànica clàssica més una hipòtesi addicional: que l'intercanvi d'energia entre els oscil·ladors i la radiació es realitzés en unitats discretes d'acció  $h$ . Aquesta és la hipòtesi bàsica a partir de la qual hem realitzat la construcció de la mecànica quàntica.

Conceptualment sembla, doncs, que la mecànica quàntica tinga la mecànica clàssica com límit  $h \rightarrow 0$ . Cal precisar, però, que amb açò no volem dir que la mecànica clàssica és un *cas particular* de la mecànica quàntica. En fer aquest límit *nequem* conceptes essencials de la mecànica quàntica, com ara el principi de Heisenberg, l'existència del fotó com una entitat discreta, etc. Tanmateix cal dir, però, que moltes voltes el comportament dels objectes microscòpics difereix sols lleugerament del que podríem anomenar *comportament clàssic*, i és en aquest sentit en el qual té trellat plantejar el nexa entre les dues teories. Al fil d'açò justificarem, al llarg d'aquest capítol, el que diu Atkins[1]: *Now the relation of quantum to classical mechanics should be clear: Classical mechanics deals with average values; quantum mechanics deals with the details. Furthermore, when we are thinking about (and picturing) expectation values, there is no harm in thinking classically; but we cannot use classical pictures when thinking about the details of the motion.*

Es planteja ara el problema de com s'ha d'efectuar matemàticament el pas al límit. El mètode que presentem es basa en l'expansió de la funció d'ona en potències de  $\hbar$  i el posterior rebuig dels termes que contenen potències elevades d'aquest *infinitèsim*  $\hbar$ . De la mateixa manera que escrivim un nombre complex de la forma  $\rho e^{i\alpha}$ , escrivim la funció d'ona com:

$$\Psi(x, t) = \phi(x, t, \hbar) \exp [if(x, t, \hbar)] \quad (2.1)$$

on hem emfasitzat el fet que la funció d'ona  $\Psi$  inclou la constant  $\hbar$ . (No oblidem que  $\Psi$  és solució de l'equació de Schrödinger, i que aquesta equació inclou  $\hbar$  com un paràmetre. Aleshores,  $\Psi$  ha d'incloure aquest mateix paràmetre  $\hbar$ ). Reescrivim (2.1):

$$\Psi(x, t) = \exp i[f(x, t, \hbar) - i \ln \phi(x, t, \hbar)] \quad (2.2)$$

Finalment, anomenem  $(1/\hbar) S(x, t, \hbar)$  a la funció entre parèntesis quadrats, de manera que escrivim:

$$\Psi(x, t) = \exp iS(x, t, \hbar)/\hbar \quad (2.3)$$

Incloem aquesta funció en l'equació de Schrödinger:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 e^{iS/\hbar} + V e^{iS/\hbar} = i\hbar \frac{\partial e^{iS/\hbar}}{\partial t} \quad (2.4)$$

la qual immediatament es transforma en:

$$\frac{1}{2m} (\nabla S)^2 - \frac{i\hbar}{2m} \nabla^2 S + V = -\frac{\partial S}{\partial t} \quad (2.5)$$

el límit de la qual, en tendir  $\hbar \rightarrow 0$  (límit clàssic), és precisament l'equació de Hamilton-Jacobi (vegeu l'apèndix G):

$$\frac{1}{2m} (\nabla S)^2 + V = -\frac{\partial S}{\partial t}. \quad (2.6)$$

En el cas estacionari, en el qual  $\Psi(x, t) = \phi(x) \exp iEt/\hbar$ , la funció  $S$  de (2.3) és simplement  $S(x, t) = S(x) - Et$ . La substitució en l'equació de Schrödinger condueix directament a:

$$\frac{1}{2m} (\nabla S(x))^2 - \frac{i\hbar}{2m} \nabla^2 S(x) + V = E \quad (2.7)$$

Si ara desenvolupem  $S(x) \equiv S(x, \hbar)$  en sèrie de potències de  $\hbar$ :

$$S(x) = S_0(x) + \frac{\hbar}{i} S_1(x) + \left(\frac{\hbar}{i}\right)^2 S_2(x) + \dots \quad (2.8)$$

i substituïm en (2.7) podem separar les diferents potències de  $\hbar$ . En particular trobem que  $S_0$ , lligada a la potència zero de  $\hbar$ , val:

$$\frac{1}{2m} \left( \frac{dS_0}{dx} \right)^2 + V = E \rightarrow \frac{dS_0}{dx} = \pm \sqrt{2m(E - V)} = \pm p \rightarrow S_0 = \int p dx. \quad (2.9)$$

Observem, doncs, que el límit clàssic de  $S$  ( $\hbar \rightarrow 0$ ) és precisament l'expressió clàssica d'acció. Comentem finalment que el límit clàssic succeeix quan:

$$\hbar |\nabla^2 S| \ll (\nabla S)^2 \quad (2.10)$$

També hem vist, (2.9), que  $p = \nabla S_0$ . Aleshores concloem que (2.10) pot ser satisfeta millor per partícules de masses grans que per partícules microscòpiques que tenen una massa molt petita.

## 2.2 Equacions del moviment

### 2.2.1 Mecànica clàssica

Considerem la derivada d'una funció  $F(x, p, t)$  respecte de  $t$ :

$$\frac{dF}{dt} = \frac{\partial F}{\partial t} + \frac{\partial F}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial t} + \frac{\partial F}{\partial p} \frac{\partial p}{\partial t} \quad (2.11)$$

Les equacions (2.12a) i (2.12b) de Hamilton,

$$\left( \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p} \right) = \dot{x} ; \quad \left( \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x} \right) = -\dot{p} ; \quad \left( \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial t} \right) = \frac{d\mathcal{H}}{dt} \quad (2.12)$$

permeten reescriure (2.11) en la forma:

$$\frac{dF}{dt} = \frac{\partial F}{\partial t} + \left\{ \frac{\partial F}{\partial x} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p} - \frac{\partial F}{\partial p} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x} \right\} \quad (2.13)$$

o de manera més compacta,

$$\frac{dF}{dt} = \frac{\partial F}{\partial t} + \{F, \mathcal{H}\} \quad (2.14)$$

on  $\{F, \mathcal{H}\}$  és anomenat *parèntesi de Poisson*.

## 2.2.2 Mecànica quàntica

Considerem dues funcions d'ona  $\Phi_1$  i  $\Phi_2$  no necessàriament estacionàries. Anomenem  $\hat{\mathcal{F}}$  a un operador qualsevol i  $F_{12}$  a l'element de matriu de l'esmentat operador entre aquestes dues funcions:

$$F_{12} = \langle \Phi_1 | \hat{\mathcal{F}} | \Phi_2 \rangle \quad (2.15)$$

Calculem la seua derivada respecte del temps:

$$\frac{dF_{12}}{dt} = \langle \frac{\partial \Phi_1}{\partial t} | \hat{\mathcal{F}} | \Phi_2 \rangle + \langle \Phi_1 | \frac{\partial \hat{\mathcal{F}}}{\partial t} | \Phi_2 \rangle + \langle \Phi_1 | \hat{\mathcal{F}} | \frac{\partial \Phi_2}{\partial t} \rangle \quad (2.16)$$

Invocuem ara l'equació de Schrödinger, que reescrivim com,

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \hat{\mathcal{H}} \Phi \quad (2.17)$$

i la substituïm en (2.16), la qual cosa condueix a:

$$\frac{dF_{12}}{dt} = \frac{i}{\hbar} \langle \hat{\mathcal{H}} \Phi_1 | \hat{\mathcal{F}} | \Phi_2 \rangle + \langle \Phi_1 | \frac{\partial \hat{\mathcal{F}}}{\partial t} | \Phi_2 \rangle + \frac{i}{\hbar} \langle \Phi_1 | \hat{\mathcal{F}} | \hat{\mathcal{H}} \Phi_2 \rangle \quad (2.18)$$

és a dir:

$$\frac{dF_{12}}{dt} = \langle \Phi_1 | \frac{\partial \hat{\mathcal{F}}}{\partial t} | \Phi_2 \rangle - \frac{i}{\hbar} \langle \Phi_1 | [\hat{\mathcal{F}}, \hat{\mathcal{H}}] | \Phi_2 \rangle \quad (2.19)$$

equació que de manera simbòlica escrivim:

$$\frac{d\hat{\mathcal{F}}}{dt} = \frac{\partial \hat{\mathcal{F}}}{\partial t} - \frac{i}{\hbar} [\hat{\mathcal{F}}, \hat{\mathcal{H}}] \quad (2.20)$$

en perfecte paral·lisme amb (2.14).

Precisament aquest paral·lisme suggereix l'anomenada *quantificació canònica* que consisteix a obtenir la mecànica quàntica des de la mecànica clàssica mitjançant la correspondència:

$$\{A, B\} \rightarrow -\frac{i}{\hbar} [\hat{A}, \hat{B}] \quad (2.21)$$

Cal dir que la *recepta* no ha de ser necessàriament unívoca. Per tot el que hem vist en aquest capítol i en el capítol anterior, la mecànica quàntica és una *generalització* de la mecànica clàssica i tan sols el pas mecànica quàntica  $\rightarrow$  mecànica clàssica ( $\hbar \rightarrow 0$ ) cal que proporcione resultats no ambigus. Que la mecànica clàssica ha de sorgir com un cas límit de la mecànica quàntica és

l'essència de l'anomenat *principi de correspondència* de Bohr. És clar que si la mecànica quàntica ha de proporcionar una descripció general de l'univers, haurà d'explicar *tots* els fenòmens físics, incloent-hi aquells que es poden descriure clàssicament. Si bé l'esmentat principi suposa una limitació per a les noves teories no les pot determinar unívocament. En altres paraules no poden haver regles inambigües de quantificació. Com diu Wichmann[13] no té cap sentit dir que per tal de trobar les equacions (quàntiques) *correctes* calga formular en primer lloc les equacions (clàssiques) *incorrectes* i, en acabant, passar des de les equacions *incorrectes* a les *correctes* mitjançant certa operació *màgica*. Certament, les equacions *correctes* de la física es troben fruit d'una conjectura intel·ligent que ha d'ésser contrastada, després, amb l'experimentació.

La quantificació canònica és equivalent a la correspondència magnitud física  $\rightarrow$  operador introduïda al capítol 1. En efecte, clàssicament  $\{x, p\} = 1$ . La correspondència canònica significa:

$$\begin{aligned} \{x, p\} &= 1 \\ \Downarrow & \quad \Downarrow \\ -\frac{i}{\hbar}[\hat{x}, \hat{p}] &= 1 \end{aligned} \quad (2.22)$$

amb la qual cosa trobem la coneguda relació  $[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar$ , que reescrivim  $[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar$  seguint el conveni, que utilitzarem d'ara en avant, pel qual a l'operador coordenada, purament multiplicatiu, no li afegirem un circumflex a sobre.

Calculem ara  $\{p, \mathcal{H}\}$ . Tenim que si  $\mathcal{H} = (p^2/2m) + V(x)$ , aleshores el càlcul del parèntesi de Poisson  $\{p, \mathcal{H}\}$  dóna lloc a  $\{p, \mathcal{H}\} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x} = -\frac{\partial V}{\partial x}$ , amb la qual cosa la correspondència canònica comporta que:

$$\begin{aligned} \{p, \mathcal{H}\} &= -\frac{\partial V}{\partial x} \\ \Downarrow & \quad \Downarrow \\ -\frac{i}{\hbar}[\hat{p}, \hat{\mathcal{H}}] &= -\frac{\partial \hat{V}}{\partial x} \end{aligned} \quad (2.23)$$

L'expressió de  $\hat{\mathcal{H}}$  en termes de moment i coordenada,  $\hat{\mathcal{H}} = \hat{p}^2/2m + \hat{V}(x)$ , substituïda en el commutador  $[\hat{p}, \hat{\mathcal{H}}]$ , condueix a  $[\hat{p}, \hat{\mathcal{H}}] = [\hat{p}, \hat{V}]$  que, juntament amb la correspondència canònica, ens permet escriure:

$$[\hat{V}, \hat{p}] = \hat{V}\hat{p} - \hat{p}\hat{V} = i\hbar \frac{\partial \hat{V}}{\partial x} \quad (2.24)$$

Equació que suggereix que  $\hat{p}$  és un operador de derivació respecte de  $x$ <sup>1</sup>. En efecte, si suposem que  $\hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ , comprovem fàcilment el compliment de (2.24). A més a més, retrobem de bell nou el commutador  $[x, \hat{p}] = i\hbar$ . Cal indicar per a acabar la representació  $\hat{p} = p$ ,  $\hat{x} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial p}$  és també compatible amb la correspondència canònica realitzada. Aquesta representació que és anomenada *representació moment* és equivalent a la representació anterior anomenada *representació coordinada*<sup>2</sup>.

### Exercicis

1. Anomenem  $\hat{C}$  al commutador  $[\hat{A}, \hat{B}]$ :  $\hat{C} = [\hat{A}, \hat{B}]$ . Definim  $\Delta Z = \hat{Z} - \langle Z \rangle$ . Demostreu que  $\hat{C} = [\Delta \hat{A}, \Delta \hat{B}]$ . A partir d'aquest resultat demostreu el corol·lari 6, eq. (1.94). Ajuda  $\hat{F} = |\alpha \Delta \hat{A} + i \Delta \hat{B}|^2 \geq 0$ .
2. A partir de l'equació de moviment i els resultats de l'exercici anterior demostreu el corol·lari 8, eq. (1.97).

## 2.3 Teoremes d'Ehrenfest

L'estat dinàmic d'un sistema es determina, en mecànica clàssica, a partir del coneixement de les coordenades de posició i moment lineal. Aquest coneixement no és possible en mecànica quàntica. (L'esmentat coneixement simultani únicament és possible sota la hipòtesi clàssica  $\hbar = 0$  que implica  $[\hat{p}, x] = 0$ ).

En mecànica quàntica l'estat dinàmic d'un sistema es determina a partir del coneixement de la funció d'ona  $\Psi(x, t)$ . Podem intentar recuperar la imatge clàssica associant amb cada partícula unes coordenades de posició i moment lineal que siguin precisament els valors mitjans d'aquests observables del sistema en l'estat  $\Psi(x, t)$ ,  $\langle x \rangle_\Psi$  i  $\langle \hat{p} \rangle_\Psi$  respectivament. D'aquesta manera tindriem una visió *borrosa* del sistema, visió que demostrarem que segueix les regles de comportament de la mecànica clàssica.

Considerem l'equació quàntica de moviment, eq. (2.19). Com que ni posició ni moment lineal tenen una dependència explícita del temps, les particularitzacions de (2.19), en el cas  $\Phi_1 = \Phi_2$ , per a posició i moment lineal són,

<sup>1</sup>No es pot oblidar que parlem d'operadors que tenen significació únicament en ser aplicats sobre funcions arbitràries  $f(x)$ , però no en si mateix. Si considerem  $\hat{p} = \frac{\partial}{\partial x}$ , tenim que:  $\hat{p}V(x)f(x) = V(x)\hat{p}f(x) + \frac{\partial V}{\partial x}f(x)$ .

<sup>2</sup>Per a més detalls sobre representacions podeu acudir al cap. 5 de Davidov[5].



respectivament:

$$\frac{d \langle x \rangle}{dt} = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{\mathcal{H}}, x] \rangle \quad (2.25)$$

$$\frac{d \langle \hat{p} \rangle}{dt} = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{\mathcal{H}}, \hat{p}] \rangle \quad (2.26)$$

Deixem com a exercici la comprovació dels dos commutadors que apareixen en les equacions anteriors:

$$[\hat{\mathcal{H}}, x] = -\frac{i\hbar}{m} \hat{p} \quad (2.27)$$

$$[\hat{\mathcal{H}}, \hat{p}] = i\hbar \frac{\partial \hat{V}}{\partial x} = -i\hbar \hat{\mathcal{F}} \quad (2.28)$$

on  $\hat{\mathcal{F}}$  representa el gradient del potencial en signe canviat, és a dir, la força. La substitució de (2.27) i (2.28) en (2.25) i (2.26) dóna lloc als anomenats teoremes d'Ehrenfest:

$$m \frac{d \langle x \rangle}{dt} = \langle \hat{p} \rangle \quad (2.29)$$

$$\frac{d \langle \hat{p} \rangle}{dt} = \langle \hat{\mathcal{F}} \rangle \quad (2.30)$$

que són una perfecta analogia de les equacions clàssiques de Newton. Cal indicar, però, que aquests teoremes **no** permeten afirmar que  $\langle x \rangle$  i  $\langle \hat{p} \rangle$  segueixen les equacions de Newton. És a dir, **no** s'infereix des dels teoremes que, per exemple,  $\langle \Phi | \mathcal{G}(x, t) | \Phi \rangle = \mathcal{G}(\langle \Phi | x | \Phi \rangle, t)$ . De fet açò no és cert, en general. Tanmateix, des del punt de vista de tabulació de resultats, sí que volen dir que podríem observar el comportament clàssic, o almenys aspectes d'aquest comportament, en el cas de sistemes *borrosos*. Cobra sentit ara la frase d'Atkins citada més amunt: *Classical mechanics deals with average values; quantum mechanics deals with the details.*

## 2.4 Teorema del virial

### 2.4.1 Mecànica clàssica

Aquest és un teorema que relaciona els valors de l'energia cinètica i potencial de sistemes lligats (sistemes sotmesos a algun tipus de potencial que impedeix que el sistema escape, és a dir, que  $x \rightarrow \infty$ ).

Per a la seua deducció considerem la derivada del producte ( $xp$ ):

$$d(xp) = xFdt + \frac{p^2}{m}dt \quad (2.31)$$

Ara considerem la mitjana temporal d'aquesta derivada entre un temps  $t = 0$  fins un temps  $t = \tau$ :

$$\frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} d(xp) = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} xF dt + \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} \frac{p^2}{m} dt = \overline{Fx} + 2\overline{T} \quad (2.32)$$

Podem fer que la primera integral siga zero, efectuant la mitjana durant un temps  $\tau$  suficientment llarg:

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} [(\overline{px})_{\tau} - (\overline{px})_0] = 0 \quad (2.33)$$

Aleshores, des de (2.32), i amb la identitat  $F = -\nabla V$ , concloem que:

$$\overline{x\nabla V} = 2\overline{T} \quad (2.34)$$

Si, com és habitual, el potencial és una funció homogènia de la variable  $x$  en grau  $n$ , el teorema d'Euler<sup>3</sup> ens permet escriure que  $nV = x\nabla V$  i, aleshores que:

$$2\overline{T} = n\overline{V} \quad (2.35)$$

que és la forma més coneguda del teorema del virial.

## 2.4.2 Mecànica quàntica

La demostració del teorema del virial en mecànica clàssica es basa en la desaparició de la mitjana temporal del producte  $(px)$ . En mecànica quàntica la demostració és idèntica però considerant la derivada temporal del valor expectació de l'operador associat  $(\hat{p}x)$ .

A partir de l'equació de moviment, equació (2.19), tenim que:

$$\frac{d \langle \hat{p}x \rangle}{dt} = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{\mathcal{H}}, \hat{p}x] \rangle \quad (2.36)$$

Deixem com a exercici la comprovació dels commutadors següents:

$$[\hat{\mathcal{H}}, \hat{p}x] = [\hat{\mathcal{H}}, \hat{p}]x - \hat{p}[x, \hat{\mathcal{H}}] \quad (2.37)$$

<sup>3</sup>Recordem el teorema d'Euler: considerem una funció  $f(x)$  homogènia en grau  $n$ , és a dir, una funció  $f(x)$  tal que  $f(ax) = a^n f(x)$ . Derivem els dos membres d'aquesta igualtat respecte de  $a$ :  $\left[ \frac{\partial f(ax)}{\partial (ax)} \frac{\partial (ax)}{\partial a} \right]_{a=1} = [na^{n-1}f(x)]_{a=1}$ . Particularitzant  $a = 1$  concloem que  $x \frac{df(x)}{dx} = nf(x)$ .

$$[\hat{\mathcal{H}}, \hat{p}] = i\hbar \frac{d\hat{V}}{dx} \quad (2.38)$$

$$[\hat{\mathcal{H}}, x] = -\frac{i\hbar}{m} \hat{p} \quad (2.39)$$

La substitució de (2.37), (2.38) i (2.39) en (2.36) condueix a:

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{p} x \rangle = 2 \langle \hat{T} \rangle - \langle x \frac{d\hat{V}}{dx} \rangle \quad (2.40)$$

Ara fem la mitjana temporal:

$$\frac{1}{\tau} \int_0^\tau \frac{d}{dt} \langle \hat{p} x \rangle dt = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau [2 \langle \hat{T} \rangle - \langle x \frac{d\hat{V}}{dx} \rangle] dt \quad (2.41)$$

que generalitzada a tres dimensions queda:

$$\frac{1}{\tau} [\langle \hat{p} r \rangle]_0^\tau = [2 \langle \hat{T} \rangle - \langle r \nabla \hat{V} \rangle] \left[ \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt \right] \quad (2.42)$$

Ara tenim que  $[\frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt] = 1$  i, si fem que  $\tau \rightarrow \infty$ ,  $\frac{1}{\tau} [\langle \hat{p} r \rangle]_0^\tau = 0$ . I, aleshores:

$$2 \langle \hat{T} \rangle = \langle r \nabla \hat{V} \rangle, \quad (2.43)$$

que per a potencials homogenis en grau  $n$  es transforma en:

$$2 \langle \hat{T} \rangle = n \langle \hat{V} \rangle. \quad (2.44)$$

## 2.5 Simetria i lleis de conservació

Les lleis de conservació de la mecànica newtoniana no són més que formulacions de simetries dels sistemes físics. Així, la conservació de l'energia deriva de la uniformitat del temps, la conservació del moment angular de la isotropia de l'espai, i la conservació del moment lineal de l'homogeneïtat de l'espai<sup>4</sup>. Les equacions de Hamilton són especialment apropiades per a mostrar-ho, la qual cosa no vol dir que no puguem mostrar-ho fent ús d'altres formulacions de

<sup>4</sup>Hi ha altres lleis de conservació lligades a simetries menys òbvies, com ara la conservació de la càrrega elèctrica que va lligada a l'anomenada simetria de *gauge* de les equacions del camp electromagnètic.

la mecànica, com ara la formulació lagrangiana<sup>5</sup>. Escrivim les equacions de Hamilton:

$$\left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p}\right) = \dot{x} \ ; \ \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x}\right) = -\dot{p} \ ; \ \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial t}\right) = \frac{d\mathcal{H}}{dt} \quad (2.45)$$

Considerem que l'espai és homogeni. Açò vol dir que un canvi  $x \rightarrow x+dx$  no ha d'afectar la hamiltoniana:  $\mathcal{H}(x+dx, p, t) = \mathcal{H}(x, p, t)$ . Aleshores  $\partial \mathcal{H}/\partial x = 0$ . És a dir,  $\dot{p} = 0$ . D'ací concloem que  $p$  és constant.

Com les coordenades  $(x, p)$  de l'hamiltoniana representen en realitat dues variables generalitzades arbitràries (e.g. moment angular  $L$  i angle de rotació  $\phi$ ), el raonament anterior dóna lloc també a la conservació de  $L$  a partir de la isotropia de l'espai ( $\partial \mathcal{H}/\partial \phi = 0$ ).

Finalment, la uniformitat del temps implica  $\partial \mathcal{H}/\partial t = 0$ . De la tercera equació de Hamilton, equació (2.45), concloem que  $d\mathcal{H}/dt = 0$ . És a dir, l'hamiltoniana  $\mathcal{H}$  és una constant de moviment.

Com la simetria transcendeix qualsevol teoria física, cal esperar que aquestes mateixes simetries tinguin traducció en teoremes de conservació dintre la teoria quàntica, cosa que mostrem tot seguit.

L'equació quàntica de moviment, equació (2.19), ens permet establir el següent teorema:

Si  $\hat{\Omega}$  és un operador que no conté explícitament el temps (i.e.,  $\frac{\partial \hat{\Omega}}{\partial t} = 0$ ) i commuta amb l'hamiltonià ( $[\hat{\Omega}, \hat{\mathcal{H}}] = 0$ ), la magnitud que representa és una constant de moviment ( $d\hat{\Omega}/dt = 0$ ). És a dir, es conserva.

Amb aquest teorema a la mà, considerem les simetries que en mecànica clàssica comporten les esmentades lleis de conservació:

- Uniformitat del temps:  $\frac{\partial \hat{\mathcal{H}}}{\partial t} = 0$ . Com que, òbviament,  $[\hat{\mathcal{H}}, \hat{\mathcal{H}}] = 0$ , des del teorema anterior concloem que  $\frac{d\hat{\mathcal{H}}}{dt} = 0$ . És a dir,  $d\langle E \rangle/dt = 0$ .
- Homogeneïtat de l'espai:  $\frac{\partial \hat{\mathcal{H}}}{\partial x} = 0$ . Tenim, doncs, que:  $\frac{\partial}{\partial x} \left( \hat{\mathcal{H}} f(x) \right) = \hat{\mathcal{H}} \frac{\partial}{\partial x} f(x) \rightarrow [\hat{\mathcal{H}}, \partial/\partial x] = 0$ . Com  $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ , també  $[\hat{\mathcal{H}}, \hat{p}_x] = 0$ . És a dir,  $p_x$  és una constant de moviment, en virtut del teorema anterior.

<sup>5</sup>Vegeu e.g. *Mecanique* de Landau-Lifchitz[9].

- Isotropia de l'espai:  $\frac{\partial \hat{\mathcal{H}}}{\partial \theta} = 0$ . Tenim, doncs, que:  $\frac{\partial}{\partial \theta} (\hat{\mathcal{H}}f(\theta)) = \hat{\mathcal{H}} \frac{\partial}{\partial \theta} f(\theta) \rightarrow [\hat{\mathcal{H}}, \partial/\partial \theta] = 0$ . Com  $\hat{L}_\theta = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \theta}$ , també  $[\hat{\mathcal{H}}, \hat{L}_\theta] = 0$ . És a dir,  $L_\theta$  és una constant de moviment, en virtut del teorema anterior.

## 2.6 Interpretacions de la teoria quàntica: la interpretació ortodoxa (Copenhaguen), actualització de la teoria de De Broglie de la ona-pilot (el potencial quàntic de Bohm) i altres interpretacions

La interpretació ortodoxa (escola de Copenhaguen) de la teoria quàntica és aquella cap a la qual hem anat convergint al llarg del capítol 1 i podem resumir-la en els següents punts<sup>6</sup>:

1. La teoria quàntica únicament fa prediccions *estadístiques* sobre resultats de mesures.
2. No hi ha manera de concebre el sistema excepte a través de manifestacions *observables* (mesurables).
3. El procés de mesura produeix un *col·lapse* (reducció) de la funció d'ona del sistema. És a dir, la seua projecció sobre la funció pròpia de l'operador associat a l'aparell de mesura, l'autovalor del qual es correspon amb el resultat de la dita mesura. (En cas de degeneració, l'esmentada projecció es realitza sobre l'espai propi associat a tal autovalor).

A més a més d'aquesta interpretació *ortodoxa* de la teoria quàntica existeixen altres interpretacions que són distintes però equivalents (equivalents, almenys, des d'un punt de vista matemàtic). Al capítol 5 de [12] hi ha un resum prou complet de les diverses interpretacions de la teoria quàntica. Nosaltres, al capítol 1 d'aquestes notes, hem introduït la mecànica quàntica a partir de les idees pioneres de la teoria de l'ona-pilot de De Broglie. Tanmateix, la nostra formulació ha anat gradualment abandonant aquesta concepció i convergint cap a la formulació *ortodoxa* de l'escola de Copenhaguen. Tot i així no volem concloure la presentació de la mecànica quàntica sense donar un apunt sobre la reformulació posterior de la teoria de l'ona-pilot, desenvolupada per Bohm[4],

<sup>6</sup>Podeu trobar una discussió interessant de la interpretació de Copenhague de la teoria quàntica en el capítol 3 de ref. [7].

basada en el concepte de *potencial quàntic*. Belifante [3] classifica l'aproximació del potencial quàntic de Bohm com una teoria de *variables ocultes*. El mateix fa Sudbery[12]. Dewdney i Hiley[6] consideren, però, que aquesta classificació, encara que correcta, no es correspon amb l'objectiu perseguit per Bohm en publicar la seua teoria. L'objectiu consisteix a voler trencar amb la pretensió monolítica de l'escola de Copenhaguen de l'existència d'una única possible interpretació de la teoria quàntica. No fou objectiu de Bohm presentar un *reanvi* a la teoria quàntica.

Escriuem la funció d'ona en la forma  $\Psi = R \exp iS/\hbar$ , on  $R^2 = |\Psi|^2$ , i substituïm-la en l'equació de Schrödinger:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + V \Psi. \quad (2.46)$$

Obtenim les següents dues equacions:

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{(\nabla S)^2}{2m} + V + Q = 0 \quad (2.47)$$

$$\frac{\partial P}{\partial t} + \nabla \cdot \frac{(P \nabla S)}{m} = 0 \quad (2.48)$$

on hem anomenat  $Q = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\nabla^2 R}{R}$  i  $P = R^2$ .

La primera de les equacions, equació (2.47) té la forma de l'equació de Hamilton-Jacobi, si exceptuem el terme  $Q$ . La qual cosa suggereix considerar aquesta equació com la d'una partícula, de moment lineal  $\vec{p} = \nabla S$ , sotmesa a un potencial clàssic  $V$  més un potencial quàntic  $Q$ . El potencial quàntic  $Q$  depèn del camp  $\Psi$  de Schrödinger, i pot obtenir-se resolent l'equació de Schrödinger. La segona equació té el sentit d'una condició de continuïtat, si interpretem  $P$  com una densitat de probabilitat (adonem-nos que la variació de la densitat respecte de temps més la divergència ha d'ésser zero). Aquesta formulació és especialment transparent per a discutir les condicions de validesa del límit clàssic de la mecànica quàntica [4].

Cal remarcar que el potencial quàntic  $Q$  té moltes propietats peculiars que el distingeix dels potencials clàssics. Per exemple, no depèn de la intensitat del camp quàntic  $\Psi$ , cosa que deriva del fet que  $\Psi$  apareix tant en el numerador com en el denominador de  $Q$ . El potencial quàntic  $Q$  *guia* simplement la trajectòria de la partícula sense aportar-li energia (ona-pilot). Podem comparar la seua acció a la del pilot automàtic d'una nau que és guiada per radiofreqüències. La nau es mou per la seua pròpia energia. La informació que aporten les

ones de radiofreqüència s'utilitza únicament per a definir la trajectòria de la nau.

Malgrat que aquesta interpretació de la mecànica quàntica resulta atractiva (i que avui en dia se segueix utilitzant per a obtenir la descripció dels processos quàntics en termes de trajectòries de partícules individuals), té vius detractors entre els que defensen, per damunt de tot, una interpretació estadística bàsica de la mecànica quàntica [10]. Crec que les discussions filosòfiques i matemàtiques poden donar lloc a reformulacions convenients de la mecànica quàntica (sense dubte, la formulació hamiltoniana de la mecànica clàssica té molts avantatges sobre la vella formulació newtoniana). Però més enllà d'aquestes discussions està la construcció matemàtica, la validesa de la qual en l'obtenció de valors numèrics d'observables, no està bàsicament discutida. Potser, com diu Heisenberg, vegeu p. 56 de [7], el problema radica *from the fact that we describe our experiments in terms of classical physics and at the same time from the knowledge that these concepts do not fit nature accurately.*





# Bibliografia

- [1] Atkins P.W., *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press, 1983.
- [2] Ballentine L. E. (ed.) *Foundations of Quantum Mechanics since the Bell inequalities*, American Association of Teachers, 1988.
- [3] Belifante F. J., *Measurements and time reversal in objective quantum theory*, Pergamon, Oxford, 1975.
- [4] Bohm D., Hiley B.J. and Karloyerou P.N., An Ontological Basis for the Quantum Theory, *Phys. Reports*, 144:321, 1987.
- [5] Davidov A.S., *Quantum Mechanics*, Pergamon Press, New York, 1976.
- [6] Dewdney C. and Hiley B.J., *Foundations of Physics*, 12:2748, 1982.
- [7] Heisenberg W., *Physics and Philosophy: The revolution in Modern Science*, Haper and Row, New York, 1962.
- [8] Landau L.D. i Lifshitz E.M., *Mecánica Cuántica Teoría no Relativista*, Reverté, Barcelona, 1978.
- [9] Landau L.D. i Lifshitz E.M., *Mecanique*, Mir, Moscou, 1981.
- [10] Lande A., *Quantum Mechanics in a New Key*, Exposition Press, New York, 1973.
- [11] Savelyev I.V. *Fundamentals of Theoretical Physics (2 vol.)*, Mir, Moscou, 1982.
- [12] Sudbery A., *Quantum Mechanics and the Particles of Nature. An outline for Mathematicians*, Cambridge University Press, 1989.
- [13] Wichmann E.H., *Física Cuántica. Berkeley physics course - 4*, Reverté, Barcelona, 1972.



## Capítol 3

# Models analíticament resolubles

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

A. Bhom

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

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

---

<sup>1</sup>Hi ha una extensa col·lecció de problemes que admeten solució exacta resolta 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).

### 3.1 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:

$$H = \frac{p^2}{2m} = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m} \quad (3.1)$$

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

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad ; \quad \hat{p}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \quad ; \quad \hat{p}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \quad (3.2)$$

les quals ens porten a la següent expressió:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \quad (3.3)$$

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

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) = E \Psi. \quad (3.4)$$

Ens preguntem si l'eq. (3.4) 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 (3.4) de la forma  $X(x) \cdot Y(y) \cdot Z(z)$ , totes les solucions acceptables hauran de ser d'aquest tipus.

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

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( YZ \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + XZ \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} + XY \frac{\partial^2 Z}{\partial z^2} \right) = E XYZ \quad (3.5)$$

dividim (3.5) per  $XYZ$  i obtenim:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{1}{X} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + \frac{1}{Y} \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} + \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial z^2} \right) = E \quad (3.6)$$

que podem reescriure com:

$$\frac{1}{X} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2} - \frac{1}{Y} \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} - \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial z^2} \quad (3.7)$$

Observem que l'equació (3.7) 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 (3.7) a una constant, la *constant de separació*. Diem<sup>2</sup>:

$$\frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} = -\frac{2mE_x}{\hbar^2} \quad (3.8)$$

$$-\frac{2mE}{\hbar^2} - \frac{1}{Y} \frac{d^2 Y}{dy^2} - \frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{dz^2} = -\frac{2mE_x}{\hbar^2} \quad (3.9)$$

podem ara separar la  $Y$  a partir de (3.9):

$$\frac{1}{Y} \frac{d^2 Y}{dy^2} = -\frac{2m(E - E_x)}{\hbar^2} - \frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{dz^2} = -\frac{2mE_y}{\hbar^2} \quad (3.10)$$

podem ara separar la  $Z$ :

$$\frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{dz^2} = -\frac{2m(E - E_x - E_y)}{\hbar^2} = -\frac{2mE_z}{\hbar^2} \quad (3.11)$$

Tenim un conjunt d'equacions diferencials ordinàries (3.8), (3.10) i (3.11) que equivalen, conjuntament, a l'equació original en derivades parcials (3.5).

<sup>2</sup>Cal 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 (3.4). En el procés de separació hem introduït tres paràmetres indeterminats (constants de separació) que presenten una única lligadura expressada mitjançant l'equació (3.11):  $E = E_x + E_y + E_z$ . Les nostres solucions particulars les podrem etiquetar d'acord amb l'elecció de les constants de separació:

$$\Psi_{xyz}(x, y, z) = X_x(x) \cdot Y_y(y) \cdot Z_z(z) \quad (3.12)$$

La solució general de l'equació (3.4), la qual no presenta separació de variables, és una combinació lineal d'aquestes solucions particulars.

$$\Psi = \sum_{x,y,z} a_{xyz} \Psi_{xyz}. \quad (3.13)$$

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 (3.13) és solució de l'equació (3.4). Amb aquesta finalitat reescrivim prèviament (3.4) de la forma:

$$\left[ \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + \frac{2mE}{\hbar^2} \right] \Psi \equiv \hat{O}\Psi = 0 \quad (3.14)$$

i substituïm  $\Psi$ , eq. (3.13), en (3.14):

$$\hat{O}\Psi = \sum_{x,y,z} a_{xyz} \hat{O}\Psi_{xyz} = \sum_{x,y,z} a_{xyz} 0 = 0. \quad (3.15)$$

### 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:

$$\begin{aligned} \Psi(0, y, z) &= \Psi(x, 0, z) = \Psi(x, y, 0) = 0 \\ \Psi(a, y, z) &= \Psi(x, b, z) = \Psi(x, y, c) = 0 \end{aligned} \quad (3.16)$$

La primera de les condicions,  $\Psi(0, y, z) = 0$ , portada a (3.13) implica que:

$$\sum_{x,y,z} a_{xyz} X_x(0) \cdot Y_y(y) \cdot Z_z(z) = \sum_x X_x(0) \cdot a_{xyz} \cdot \sum_{y,z} Y_y(y) \cdot Z_z(z) = 0 \quad (3.17)$$

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 (3.17) és aquella per a la qual cada terme  $X_x(0)$  siga zero. A més a més, com  $X_x(0)$  compleix (3.8), 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 (3.13) obliga que  $k_x = p\pi/a, p = 1, 2, 3, \dots$ <sup>3</sup> Així doncs, excepte la possible constant de normalització, tenim que:

$$k_x = k_p = \frac{p\pi}{a}; \quad X_p(x) = \sin \frac{p\pi}{a}x; \quad E_p = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{p}{a}\right)^2, \quad p = 1, 2, 3, \dots \quad (3.18)$$

Anàlogament, les altres condicions de contorn donen lloc a:

$$k_y = k_q = \frac{q\pi}{b}; \quad Y_q(y) = \sin \frac{q\pi}{b}y; \quad E_q = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{q}{b}\right)^2, \quad q = 1, 2, 3, \dots \quad (3.19)$$

$$k_z = k_s = \frac{s\pi}{c}; \quad Z_s(z) = \sin \frac{s\pi}{c}z; \quad E_s = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{s}{c}\right)^2, \quad s = 1, 2, 3, \dots \quad (3.20)$$

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 (3.18), (3.19) i (3.20), 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):

$$E_{pqs} = E_p + E_q + E_s = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left[ \left(\frac{p}{a}\right)^2 + \left(\frac{q}{b}\right)^2 + \left(\frac{s}{c}\right)^2 \right] \quad (3.21)$$

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 (3.4) quan en l'esmentada equació s'explicita el valor  $E = E_{pqs}$ . Particularitzem aquesta constant en l'equació (3.14):

$$\hat{O}_{pqs} \Psi = \left[ \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{2mE_{pqs}}{\hbar^2} \right] \Psi = 0 \quad (3.22)$$

---

<sup>3</sup>La solució  $p = 0$  no és acceptable perquè dóna 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 (3.13) en l'equació anterior:

$$\begin{aligned}\hat{O}_{pqs} \Psi &= \\ &= \sum_{x,y,z} a_{xyz} [(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}) - \frac{2mE_{pqs}}{\hbar^2}] \Psi_{xyz} \\ &= \sum_{x,y,z} a_{xyz} \frac{2m}{\hbar^2} (E_{xyz} - E_{pqs}) \Psi_{xyz} = 0\end{aligned}\quad (3.23)$$

Veiem que, al sumatori anterior, únicament el terme ( $x = p, y = q, z = s$ ) és fa zero. Si volem obligar el compliment de (3.23) (és a dir, si volem que  $\Psi$  siga solució de (3.22)) 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:

$$\Psi_{pqs} = \frac{2\sqrt{2}}{V} \sin(\frac{p\pi}{a}x) \sin(\frac{q\pi}{b}y) \sin(\frac{s\pi}{c}z); \quad V = abc. \quad (3.24)$$

$$E_{pqs} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} [(\frac{p}{a})^2 + (\frac{q}{b})^2 + (\frac{s}{c})^2]; \quad p, q, s = 1, 2, 3, \dots \quad (3.25)$$

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 (3.25) es particularitza en:

$$E_{pqs} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} [(p^2 + q^2 + s^2)] \quad (3.26)$$



L'estat d'energia més baixa o fonamental és  $\Psi_{111}$  amb una energia  $E_{111} = \frac{3\hbar^2\pi^2}{2ma^2}$ . Els estats  $\Psi_{211}$ ,  $\Psi_{121}$  i  $\Psi_{112}$ , 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  $\Psi_{211}$  presenta una probabilitat nul·la de trobar la partícula en  $x = a/2$ , l'estat  $\Psi_{121}$  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  $\Psi$ . Cada  $\Psi$  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  $\Psi_{211}$ ,  $\Psi_{121}$  i  $\Psi_{112}$  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,  $E_k =$

$\lambda_i + \mu_j$ .

$$\begin{aligned}
 \hat{H}\Theta_k(r_1, r_2) &= \\
 &= (\hat{h}_1 + \hat{h}_2)\phi_i(r_1)\phi_j(r_2) \\
 &= \phi_j(r_2)\hat{h}_1\phi_i(r_1) + \phi_i(r_1)\hat{h}_2\phi_j(r_2) \quad (3.27) \\
 &= \phi_j(r_2)\lambda_i\phi_i(r_1) + \phi_i(r_1)\mu_j\phi_j(r_2) \\
 &= (\lambda_i + \mu_j)\phi_i(r_1)\phi_j(r_2)
 \end{aligned}$$

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.

### 3.2 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 punt<sup>4</sup>. 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*  $\tau$  d'oscil·lació al temps requerit perquè es realitzi una oscil·lació completa. Això requereix que l'argument de la funció *sinus* cresca  $2\pi$ . Aleshores tenim que  $(k/m)^{1/2}\tau = 2\pi$ . Finalment

<sup>4</sup>Recordeu que  $F = -dV/dx$

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

L'energia 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  $x = \pm A$  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:

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}x^2 \quad (3.28)$$

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

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{m\omega^2}{2}x^2 \quad (3.29)$$

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

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{m\omega^2}{2}x^2\right]\Psi = E\Psi \quad (3.30)$$

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 (3.29) queda rescrita,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{a^2} \frac{d^2}{d\xi^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 a^2 \xi^2, \quad (3.31)$$

on triem el valor indeterminat  $a$  de manera que:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{a^2} = \frac{1}{2} m \omega^2 a^2 \quad \rightarrow \quad a^2 = \frac{\hbar}{m\omega}. \quad (3.32)$$

Aleshores, substituint aquest valor en l'equació (3.31) tenim que:

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{\hbar\omega}{2} \left[ -\frac{d^2}{d\xi^2} + \xi^2 \right]. \quad (3.33)$$

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 forma<sup>5</sup>:

$$\frac{d^2 \Psi}{dx^2} + r(x, m) \Psi + \lambda \Psi = 0 \quad (3.34)$$

anomenat *mètode de la factorització*.<sup>6</sup> 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 (3.32) 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

---

<sup>5</sup>Avui 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*.

<sup>6</sup>Aquest 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.

*diferència de quadrats* per tal de veure fins on podem arribar. Escrivim:

$$\begin{aligned}
 \left(-\frac{d}{d\xi} + \xi\right)\left(+\frac{d}{d\xi} + \xi\right)\Psi(\xi) &= \\
 &= \left(-\frac{d}{d\xi} + \xi\right)\left(+\frac{d\Psi}{d\xi} + \xi\Psi\right) \\
 &= \xi^2\Psi + \xi\frac{d\Psi}{d\xi} - \Psi - \xi\frac{d\Psi}{d\xi} - \frac{d^2\Psi}{d\xi^2} \\
 &= \left[\left(-\frac{d^2}{d\xi^2} + \xi^2\right) - 1\right]\Psi(\xi)
 \end{aligned} \tag{3.35}$$

Les equacions (3.32) i (3.35) 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 (3.32), farem que siga absorbit pels nous operadors. Així doncs definim els operadors que anomenem de *creació*  $b^+$  i *aniquilació*  $b$  amb la següent normalització:

$$b^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\xi - \frac{d}{d\xi}\right) ; \quad b = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\xi + \frac{d}{d\xi}\right) \tag{3.36}$$

Amb el concurs de (3.36), l'hamiltonià pot expressar-se de la manera següent:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hbar\omega\left(b^+b + \frac{1}{2}\right) \tag{3.37}$$

Els operadors  $b^+$ ,  $b$  definits en les equacions (3.36), presenten la següent regla de commutació  $[b, b^+] = 1$  (comproveu-ho). Tanmateix, un és l'adjunt de l'altre. En efecte,

$$\int \phi^* \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\xi + \frac{d}{d\xi}\right)\psi d\xi = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \int \phi^* \xi \psi d\xi + \int \phi^* d\psi \right\} \tag{3.38}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \int \phi^* \xi \psi d\xi + [\phi^* \psi]_{-\infty}^{\infty} - \int \psi d\phi^* \right\} \tag{3.39}$$

$$= \int \left[ \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\xi - \frac{d}{d\xi}\right)\phi \right]^* \psi d\xi. \tag{3.40}$$

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 (3.30) en la forma:

$$\hbar\omega b^+ b \Psi = E' \Psi \tag{3.41}$$

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

Anomenem  $\Psi_0$  l'estat fonamental de l'oscil·lador harmònic, el qual presenta l'autovalor d'energia més baix<sup>7</sup>  $E'_0$ . L'equació de Schrödinger per a aquest valor més baix s'escriu:

$$\hbar\omega b^+ b \Psi_0 = E'_0 \Psi_0 \quad (3.42)$$

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

$$\begin{aligned} \hbar\omega b b^+ b \Psi_0 &= \hbar\omega(1 + b^+ b) b \Psi_0 = E'_0 b \Psi_0 \\ \rightarrow \hbar\omega b^+ b (b \Psi_0) &= (E'_0 - \hbar\omega)(b \Psi_0) \end{aligned} \quad (3.43)$$

L'equació (3.43) 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 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 (3.43) es converteix en l'equació trivial  $0 = 0$ . Podem integrar aquest resultat:

$$b \Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \xi + \frac{d}{d\xi} \right) \Psi_0 = 0 \quad (3.44)$$

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:

$$\Psi_0 = C e^{-\xi^2/2} \quad (3.45)$$

Per a calcular el valor propi associat amb aquesta funció multipliquem per  $b^+$  tots dos membres de l'equació (3.44),  $b \Psi_0 = 0$ ,

$$b^+ b \Psi_0 = b^+ 0 = 0 \quad (3.46)$$

amb el concurs de (3.42) concloem que  $E'_0 = 0$ , és a dir que:

$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar\omega. \quad (3.47)$$

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

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

$$\hbar\omega b^+ b \Psi_0 = 0 \quad (3.48)$$

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

$$\hbar\omega b^+ b^+ b \Psi_0 = 0 \quad (3.49)$$

<sup>7</sup>Noteu que estem utilitzant l'escala d'energies  $E' = E - \frac{1}{2} \hbar\omega$ .

$$\hbar\omega b^+ b(b^+ \Psi_0) = \hbar\omega(b^+ \Psi_0) \quad (3.50)$$

Hem trobat un nou autovector  $(b^+ \Psi_0)$  associat a un autovalor  $\hbar\omega$ . Anomenem  $\Psi_1$  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 (3.50) per  $b^+$  i tornem a utilitzar la regla de commutació  $[b, b^+] = 1$ . Trobem que:

$$\hbar\omega b^+ b[(b^+)^2 \Psi_0] = 2\hbar\omega[(b^+)^2 \Psi_0] \quad (3.51)$$

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:

$$\Psi_v = (b^+)^v \Psi_0 \quad ; \quad E_v = \hbar\omega(v + \frac{1}{2}) \quad ; \quad v = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (3.52)$$

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 (3.52a) en la forma<sup>8</sup>:

$$\Psi_v = \frac{1}{\sqrt{v!}} (b^+)^v \Psi_0. \quad (3.53)$$

### 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:

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

<sup>8</sup>Una demostració podria ser:

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

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

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 pàgina<sup>9</sup>). Ajuda: imagineu que existeix una fun-

<sup>9</sup>Farem la demostració per reducció a l'absurd. Imaginem l'existència d'una funció  $\Psi$  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  $\Psi$  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  $b^n \Psi = 0$ .

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  $\Psi_1$  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  $\Psi_1$  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  $\xi$  és un conjunt complet d'operadors que commuten (un operador que commuta amb  $\xi$  ha de ser funció de  $\xi$  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  $\xi$ ), concloem que  $\mathcal{P}_{\mathcal{M}}$  ha de ser la identitat:



ció  $\Psi$  **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  $\Psi_v$ . 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  $\Psi_v$ . Ajuda: feu ús dels operadors de creació / aniquilació.
5. Determineu el valor mitjà de la posició de l'oscil·lador harmònic en un estat definit per  $\Psi_v$ . 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  $\Psi_v$ . 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  $\Psi_v$ . 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 Heisemberg: 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,  $\Delta p$  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 Heisemberg.

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

---

$\mathcal{P}_M = \mathcal{I}$ , cosa que vol dir que l'espai expandit per autovectors  $((b^+)^v \Psi_0, v = 0, 1, 2, \dots)$  és l'espai complet.

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*<sup>10</sup>. Per a dos modes normals tenim:

$$E = T_1 + T_2 + V_1 + V_2 \rightarrow \hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_1 + \hat{\mathcal{H}}_2 \quad (3.54)$$

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:

$$(\hat{\mathcal{H}}_1 + \hat{\mathcal{H}}_2)\Phi_1\Phi_2 = (E_1 + E_2)\Phi_1\Phi_2 \quad (3.55)$$

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  $(0, 1)$ .

### 3.3 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  $(r, \theta)$ .

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:

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \quad (3.56)$$

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 següents<sup>11</sup>:

$$r^2 = x^2 + y^2 \quad ; \quad \tan \theta = y/x \rightarrow \theta = \arctan(y/x) \quad (3.57)$$

<sup>10</sup>Per a més detalls sobre modes normals cal acudir al curs d'espectroscòpia.

<sup>11</sup>En 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

Per a les derivades parcials tenim<sup>12</sup>:

$$\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial\theta}{\partial x}\right)_y \left(\frac{d}{d\theta}\right) \quad ; \quad \left(\frac{\partial}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial\theta}{\partial y}\right)_x \left(\frac{d}{d\theta}\right) \quad (3.58)$$

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}\right)_y = \left(\frac{\partial^2\theta}{\partial x^2}\right)_y \frac{d}{d\theta} + \left(\frac{\partial\theta}{\partial x}\right)_y^2 \frac{d^2}{d\theta^2} \quad (3.59)$$

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)_x = \left(\frac{\partial^2\theta}{\partial y^2}\right)_x \frac{d}{d\theta} + \left(\frac{\partial\theta}{\partial y}\right)_x^2 \frac{d^2}{d\theta^2} \quad (3.60)$$

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right) = \left[\left(\frac{\partial^2\theta}{\partial x^2}\right)_y + \left(\frac{\partial^2\theta}{\partial y^2}\right)_x\right] \frac{d}{d\theta} + \left[\left(\frac{\partial\theta}{\partial x}\right)_y^2 + \left(\frac{\partial\theta}{\partial y}\right)_x^2\right] \frac{d^2}{d\theta^2} \quad (3.61)$$

Tenint en compte l'expressió de  $\theta$ , (3.57),

$$\left(\frac{\partial^2\theta}{\partial x^2}\right)_y + \left(\frac{\partial^2\theta}{\partial y^2}\right)_x = 0 \quad ; \quad \left(\frac{\partial\theta}{\partial x}\right)_y^2 + \left(\frac{\partial\theta}{\partial y}\right)_x^2 = \frac{1}{r^2} \quad (3.62)$$

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

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{d^2}{d\theta^2}. \quad (3.63)$$

Aquest mateix resultat (3.63) s'hauria pogut assolir de manera més directa si haguèrem partit de l'energia clàssica en termes del moment angular:

$$E = \frac{L_z^2}{2I} \quad ; \quad I = mr^2 \quad (3.64)$$

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.

<sup>12</sup>Una 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  $\Psi$  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  $r$ .

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:

$$\begin{aligned}\hat{L}_z &= \frac{\hbar}{i} \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \\ &= \frac{\hbar}{i} \left[ x \left( \frac{\partial \theta}{\partial y} \right)_x - y \left( \frac{\partial \theta}{\partial x} \right)_y \right] \frac{d}{d\theta} \\ &= \frac{\hbar}{i} \left( x \frac{x}{r^2} - y \frac{-y}{r^2} \right) \frac{d}{d\theta} \\ &\rightarrow \hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{d\theta}\end{aligned}\tag{3.65}$$

equació que portada a (3.64) condueix directament a (3.63). A més a més, la comparació de (3.63) i (3.65) 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 següent<sup>13</sup>:

$$\frac{\hbar}{i} \frac{d\Psi}{d\theta} = m\hbar\Psi \quad \rightarrow \quad \Psi(\theta) = e^{im\theta}.\tag{3.66}$$

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 (3.66) en (3.63):

$$E(m) = \frac{\hbar^2}{2I} m^2\tag{3.67}$$

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. Condueix a la funció constant

<sup>13</sup>Escrivim el valor propi en la forma  $(m\hbar)$  per una pura qüestió de presentació de resultats. Cal fer notar que  $m$  està absolutament indeterminat.

$\Psi = (2\pi)^{-1/2}$ . 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 Heisemberg<sup>14</sup> 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  $\theta$  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 Heisemberg.

La condició de contorn  $\Psi(\theta) = \Psi(\theta + 2\pi)$  pot ser contemplada com una restricció sobre els valors de la longitud d'ona que evita que es produïsquen interferències destructives en l'ona associada amb el rotor. En efecte, imaginem que la longitud d'ona té un valor arbitrari. La funció d'ona varia al voltant de l'anell a mesura que l'angle canvia des de 0 fins a  $2\pi$ . Finalitzada la primera volta la variable  $\theta$  assumeix valors majors que  $2\pi$ , 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  $\theta$  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'autoaniquila<sup>15</sup>.

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.

---

<sup>14</sup>És interessant que llegiu respecte d'aquestes qüestions R.A. Harris i H.L. Strauss[5].

<sup>15</sup>Aquest és el tipus de raonament amb el qual De Broglie justificà el postulat de Bohr de quantificació del moment angular.

**Exercicis**

1. 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. La substitució electrofíllica dels composts  $\pi$ -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  $\pi$  en el nou enllaç  $\sigma$  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).
3. 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 podeu trobar-la en qualsevol llibre de matemàtiques. Més recomanable seria que feu ús d'un programa de càlcul simbòlic (MAPPLE o MATHEMATICA) per a trobar aquesta solució.
4. 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.

### 3.4 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 següent<sup>16</sup>:

$$y'' + (E - V(x))y = 0. \quad (3.68)$$

amb la condició frontera que la funció ( $y$ ) ha d'ésser zero per a valors extrems de la variable independent<sup>17</sup>:  $y(x_{min}) = y(x_{max}) = 0$ .

Demostrarem 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  $y_1, y_2$ :

$$W(y_1, y_2) = y_1 y_2' - y_1' y_2. \quad (3.69)$$

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

$$z_1'' + F_1(x)z_1 = 0 \quad (3.70)$$

$$z_2'' + F_2(x)z_2 = 0 \quad (3.71)$$

resulta evident que<sup>18</sup>:

$$z_1'' z_2 - z_1 z_2'' = -(F_1 - F_2)z_1 z_2 \quad (3.72)$$

---

<sup>16</sup>Aquestes 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 3.68 (recordeu que l'energia cinètica és proporcional a la segona derivada!). La mateixa equació 3.68 ens diu que  $y''$  és zero si  $y = 0$ , excepte aquests punts de retorn.

<sup>17</sup>Aquesta condició impedeix que el sistema escape, és a dir, assegura que el sistema siga lligat.

<sup>18</sup>Multipliquem (3.70) per  $z_2$ , (3.71) per  $z_1$  i restem.



Per una altra banda, amb la definició (3.69) calculem la derivada del Wronskià  $W(z_1, z_2)$ :

$$W(z_1, z_2)' = -(z_1'z_2 - z_1z_2')' = -(z_1''z_2 + z_1'z_2' - z_1'z_2' - z_1z_2'') \quad (3.73)$$

Finalment (3.72) i (3.73) impliquen que

$$W(z_1, z_2)' = (F_1 - F_2)z_1z_2 \quad (3.74)$$

Per integració entre dos valors arbitraris  $a$  i  $b$  obtenim:

$$[W(z_1, z_2)]_a^b = \int_a^b (F_1 - F_2) z_1z_2 dx. \quad (3.75)$$

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:

$$\left. \begin{array}{l} y_1'' + (E - V(x))y_1 = 0 \\ y_2'' + (E - V(x))y_2 = 0 \end{array} \right\} \xrightarrow{F_1=F_2} [W(y_1, y_2)]_a^b = 0 \Rightarrow W(y_1, y_2) = k \quad (3.76)$$

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 (3.69) i (3.75), tenim que:

$$\begin{aligned} [W(y_1, y_2)]_a^b &= y_1(b)y_2'(b) - y_1'(b)y_2(b) - y_1(a)y_2'(a) + y_1'(a)y_2(a) \\ &= y_1'(a)y_2(a) - y_1'(b)y_2(b) \\ &= (E_1 - E_2) \int_a^b y_1y_2 dx \end{aligned}$$

on té especial interès la darrera igualtat:

$$y_1'(a)y_2(a) - y_1'(b)y_2(b) = (E_1 - E_2) \int_a^b y_1 y_2 dx \quad (3.77)$$

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 (3.77).

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  $\hat{\mathcal{H}}$  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.

### 3.5 Rotacions en tres dimensions. Moment angular

L'energia clàssica de rotació és  $L^2/2I$ , amb la qual cosa l'operador hamiltonià serà<sup>19</sup>:

<sup>19</sup>A 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  $L_z$ .

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{\widehat{L}^2}{2I} \quad (3.78)$$

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:

$$\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p} = \begin{vmatrix} i & j & k \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix} \quad (3.79)$$

L'expressió quàntica és, doncs,

$$\hat{L} = \hat{r} \wedge \hat{p} = -i\hbar \begin{vmatrix} i & j & k \\ x & y & z \\ \partial/\partial x & \partial/\partial y & \partial/\partial z \end{vmatrix} \quad (3.80)$$

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

$$\begin{aligned} \hat{L}_x &= y \hat{p}_z - z \hat{p}_y &= -i\hbar \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ \hat{L}_y &= -(x \hat{p}_z - z \hat{p}_x) &= -i\hbar \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ \hat{L}_z &= x \hat{p}_y - y \hat{p}_x &= -i\hbar \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \end{aligned} \quad (3.81)$$

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

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

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

$$\begin{aligned} [\hat{L}_x, \hat{L}_y] &= i\hbar \hat{L}_z \\ [\hat{L}_y, \hat{L}_z] &= i\hbar \hat{L}_x \\ [\hat{L}_z, \hat{L}_x] &= i\hbar \hat{L}_y \end{aligned} \quad (3.82)$$

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:

$$[\widehat{L}^2, \hat{L}_x] = [\widehat{L}^2, \hat{L}_y] = [\widehat{L}^2, \hat{L}_z] = 0 \quad (3.83)$$

Conseqüència de (3.82) i (3.83) 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 angular<sup>20</sup>.

De les regles de commutació (3.82) i (3.83) 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 component<sup>21</sup>.

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

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

---

<sup>20</sup>Cal adonar-se que anomenar  $z$  el component conegut del moment angular és una pura convenció. L'etiqueta  $z$  **no** té res d'especial.

<sup>21</sup>Açò no significa que no hi pot haver *alguna* funció pròpia comuna. El que no hi haurà és un conjunt complet. Ve al cap del lector alguna funció pròpia simultània dels quatre operadors? Si el mòdul del moment angular és zero, cal que siguin zero tots i cada un dels seus components. En aquest cas hi ha un coneixement exacte i simultani de tots els components del moment angular.

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:

$$\hat{L}_x = -i\hbar \left( \cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \quad (3.84)$$

$$\hat{L}_y = -i\hbar \left( -\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \quad (3.85)$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (3.86)$$

$$\widehat{L}^2 = -\hbar^2 \left( \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \quad (3.87)$$

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:

$$\widehat{L}^2 \Psi(\theta, \phi) = \lambda \Psi(\theta, \phi). \quad (3.88)$$

Substituïm  $\widehat{L}^2$ , equació (3.87), i  $\Psi(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$  en (3.88). Després d'algunes manipulacions algebraïques s'arriba a:

$$\frac{\sin^2 \theta}{\Theta} \left[ \left( \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + \frac{\lambda}{\hbar^2} \Theta \right] = -\frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \phi^2} = \beta \quad (3.89)$$

equació que confirma la separació de variables. Cal adonar-se que la part de l'equació corresponent a  $\Phi$  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  $\Theta$  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 ascendents/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:  $\ell$  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  $\Phi$ . El motiu pel qual també apareix ací és que les dues equacions diferencials, la de la  $\Theta$  i la de la  $\Phi$ , 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 ascendents/descendents per a obtenir els autovalors del moment angular. Comencem agafant una certa autofunció  $\Psi$  de  $\hat{L}_z$  i  $\widehat{L}^2$ :

$$\widehat{L}^2 \Psi = \alpha \Psi \quad (3.90)$$

$$\hat{L}_z \Psi = \beta \Psi \quad (3.91)$$

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

Definim els operadors:

$$\hat{L}_+ = \hat{L}_x + i\hat{L}_y \quad (3.92)$$

$$\hat{L}_- = \hat{L}_x - i\hat{L}_y. \quad (3.93)$$

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

$$\begin{aligned} [\hat{L}_z, \hat{L}_\pm] &= [\hat{L}_z, \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y] \\ &= [\hat{L}_z, \hat{L}_x] \pm i[\hat{L}_z, \hat{L}_y] \\ &= i\hbar\hat{L}_y \mp \hbar(-\hat{L}_x) \\ &= \pm\hbar\hat{L}_\pm \end{aligned} \quad (3.94)$$

$$\begin{aligned} [\widehat{L}^2, \hat{L}_\pm] &= [\widehat{L}^2, \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y] \\ &= [\widehat{L}^2, \hat{L}_x] \pm i[\widehat{L}^2, \hat{L}_y] \\ &= 0 \end{aligned} \quad (3.95)$$

Treballarem amb els operadors  $\hat{L}_\pm$  de la manera següent: partirem d'una funció  $\Psi$  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 (3.94) i (3.95) permeten escriure:

$$\widehat{L}^2(\hat{L}_\pm \Psi) = \hat{L}_\pm \widehat{L}^2 \Psi = \alpha(\hat{L}_\pm \Psi) \quad (3.96)$$

$$\hat{L}_z(\hat{L}_\pm \Psi) = (\hat{L}_\pm \hat{L}_z \pm \hbar \hat{L}_\pm) \Psi = (\beta \pm \hbar)(\hat{L}_\pm \Psi) \quad (3.97)$$

Les equacions (3.96) i (3.97) 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  $\ell$  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  $\Psi_M$  i  $\Psi_m$  amb idèntic mòdul ( $\alpha$ ) del moment angular i amb el major ( $\beta_M$ ) / menor ( $\beta_m$ ) valor possible del component  $z$  de l'esmentat moment. D'acord amb (3.97) tant l'acció de l'operdor  $\hat{L}_+$  sobre  $\Psi_M$  com l'acció de l'operador  $\hat{L}_-$  sobre  $\Psi_m$  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:

$$\hat{L}_+ \hat{L}_- \Psi_m = 0 \quad \rightarrow \quad (\widehat{L}^2 - \hat{L}_z^2 + \hbar \hat{L}_z) \Psi_m = 0 \quad \rightarrow \quad \alpha = \beta_m(\beta_m - \hbar) \quad (3.98)$$

$$\hat{L}_- \hat{L}_+ \Psi_M = 0 \quad \rightarrow \quad (\widehat{L}^2 - \hat{L}_z^2 - \hbar \hat{L}_z) \Psi_M = 0 \quad \rightarrow \quad \alpha = \beta_M(\beta_M + \hbar) \quad (3.99)$$

Des de (3.98) i (3.99) 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  $\ell$  es un nombre enter o semienter. En resum tenim que:

$$\alpha = \ell(\ell + 1)\hbar^2 \quad ; \quad \ell = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots \quad (3.100)$$

$$\beta = m\hbar \quad ; \quad m = 0, \pm\frac{1}{2}, \pm 1, \pm\frac{3}{2}, \dots, \pm\ell \quad (3.101)$$

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 enters<sup>22</sup>. Tenen

<sup>22</sup>D'altra manera la funció no seria univaluada i l'ona associada al rotor s'autoanul·laria mitjançant interferències destructives.

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.

### 3.6 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  $\mu$  en la mateixa direcció que  $L$ . El sentit de  $\mu$  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 circular<sup>23</sup>. 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  $\rho$  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 dona 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.

---

<sup>23</sup>És 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.



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

$$\hat{\mu} = \frac{e}{2m} \hat{L} \quad (3.102)$$

Incidentalment, si la partícula presenta un moment angular  $L = 0$ , el seu moment magnètic associat també serà zero<sup>24</sup>. 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  $\mu$  val:

$$E = -\mu_z B \quad (3.103)$$

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

$$-\left(\frac{\partial E}{\partial z}\right) = F_z = \mu_z \left(\frac{\partial B}{\partial z}\right) \quad (3.104)$$

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  $\mu_z$  positiu i el feix de partícules de component  $\mu_z$  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.

---

<sup>24</sup>Més endavant demostrarem que hi ha estats, anomenats de tipus S, que presenten moment angular nul.

La sorpresa esclata en fer passar un feix d'àtoms de plata en el seu estat fonamental: n'ergeixen 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  $\ell$  siga enter. És més, de la mateixa manera que l'estat fonamental de l'àtom d'hidrogen, l'estat fonamental de l'àtom de plata, estat  $^1S$ , presenta moment angular nul<sup>25</sup>. Més encara, si acceptem el contrasentit  $\ell = 1/2$  i acudim a (3.102) trobem un altre desajust: el moment magnètic teòric, calculat amb (3.102), resulta ser la meitat del que caldria, segons (3.104), 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 (3.102). Hi ha, de fet, un substitut de (3.102) per al cas de moments d'espín:

$$\hat{\mu}_S = \frac{e}{m}\hat{S}. \quad (3.105)$$

En resum, de la mateixa manera que la massa o la càrrega elèctrica, acceptem l'espín com un fet experimental i elevem l'equació (3.105) a categoria de postulat<sup>26</sup>.

### 3.7 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,

<sup>25</sup>Avancem aquest resultat que serà evident quan estudiem àtoms polieletrònics (capítol 6).

<sup>26</sup>Cal 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 interrelacionats *no* s'afirma que sols hi ha camps elèctrics i que els efectes magnètics són derivats de les transformacions de coordenades de sistemes mòbils.

mentre no s'indique el contrari,  $\widehat{\ell}$  per indicar el moment angular orbital,  $\widehat{s}$  per indicar el moment angular d'espín i  $\widehat{j}$  per indicar el moment angular total (orbital més spin) d'un únic electró. Per al cas d'un sistema polieletrònic,  $\widehat{L}$  fa referència al moment angular orbital total,  $\widehat{S}$  al moment d'espín total i  $\widehat{J}$  al moment angular total. Els nombres quàntics associats s'escriuran amb la mateixa lletra sense l'accent circumflex. Finalment,  $\widehat{J}_i$  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  $\widehat{J}_1^2$ ,  $\widehat{J}_2^2$ ,  $\widehat{J}_{1z}$  i  $\widehat{J}_{2z}$  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  $(\widehat{J}_1^2, \widehat{J}_{1z})$ , que depenen de les coordenades "1". Tanmateix, hi ha un altre conjunt complet  $\{|j_2 m_2 \rangle\}$  associades amb  $(\widehat{J}_2^2, \widehat{J}_{2z})$ , 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  $\widehat{J}^2$ ,  $\widehat{J}_x$ ,  $\widehat{J}_y$ ,  $\widehat{J}_z$  els operadors associats amb el quadrat del mòdul i cadascun dels seus components:

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

i, aleshores,

$$\widehat{J}^2 = \widehat{J}_1^2 + \widehat{J}_2^2 + 2\widehat{J}_1\widehat{J}_2$$

### 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:

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

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

Ajuda: si no us aclariu, mireu el peu de pàgina<sup>27</sup>

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:

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

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

Com una conseqüència del exercicis anteriors s'infereix que és possible trobar un conjunt complet de funcions pròpies dels operadors<sup>28</sup>:  $\widehat{J^2}$ ,  $\hat{J}_z$ ,  $\widehat{J_1^2}$ ,  $\widehat{J_2^2}$ . L'esmentat conjunt complet vindrà etiquetat mitjançant els corresponents nombres quàntics:  $\{|j_1, j_2, J, M\rangle\}$ .

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

<sup>27</sup>Vegem-ne un cas:

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

<sup>28</sup>Cal 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.

ortonormals (per què?<sup>29</sup>) 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:

$$|j_1, j_2, J, M \rangle = \sum_{m_1, m_2} C(j_1, j_2, J, M; j_1, m_1, j_2, m_2) |j_1 m_1 \rangle |j_2 m_2 \rangle \quad (3.106)$$

$$|j_1 m_1 \rangle |j_2 m_2 \rangle = \sum_{J, M} C(j_1, m_1, j_2, m_2; j_1, j_2, J, M) |j_1, j_2, J, M \rangle \quad (3.107)$$

Com que la funció desenvolupada en (3.106) 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 plana<sup>30</sup>.

Un raonament similar ens fa concloure que els índexs que corren en el sumatori de l'equació (3.107) 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).

<sup>29</sup>Els 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.

<sup>30</sup>L'aplicació de l'operador  $\hat{J}_z$  a tots dos membres de l'equació (3.106) 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 (3.106) 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.

### 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  $|j_1, j_2, m_1, m_2 \rangle$ :

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

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

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

Per a sumar més de dos moments angulars farem addicions successives. Així, per a sumar  $j_1 = 1$ ,  $j_2 = 2$  i  $j_3 = 4$ , primerament sumem  $j_1$  i  $j_2$  per a obtenir  $j_{1+2} = 3, 2, 1$ . Aquest resultat el sumem a  $j_3$  amb la qual cosa obtenim  $J = 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1; 6, 5, 4, 3, 2; 5, 4, 3$  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  $J = 7, 6, 5; 6, 5, 4; 5, 4, 3, 4, 3, 2; 3, 2, 1$ . 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.

### 3.8 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 polielectrònics. Ara ens interessa escriure l'expressió de l'hamiltonià que deriva de l'energia d'interacció entre dipols. Amb la notació habitual<sup>31</sup>:

$$\hat{\mathcal{H}}_{S.O.} = f(r)\hat{\mu}_L\hat{\mu}_S = \xi(r)\hat{L}\hat{S} \quad (3.108)$$

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 (3.108) es transforma en:

$$\hat{\mathcal{H}}_{S.O.} = \frac{1}{2}\xi(r) \left[ \widehat{J^2} - \widehat{L^2} - \widehat{S^2} \right] \quad (3.109)$$

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

<sup>31</sup>Per a més detalls vegeu Alonso-Finn [1] p. 558-559. També Atkins [2] p. 216-217.

que hi ha en  $\hat{\mathcal{H}}_{S.O.}$ , equació (3.109):

$$E_{S.O.} = \frac{1}{2} \langle \xi(r) \rangle \hbar^2 [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \quad (3.110)$$

L'equació (3.110) 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 desdobra ( $J = 1/2$ ), 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.

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

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

El problema de dos cossos que interactuen i estan en moviment relatiu sempre el podem reduir a dos problemes independents d'un únic cos<sup>32</sup>:

- 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

<sup>32</sup>Aquest problema està prou detallat a I.N. Levine[9].



coulòmbic central. Les coordenades més adients per a estudiar aquest problema són, òbviament, les coordenades esfèriques. A la figura (3.1) mostrem aquest moviment en termes de coordenades radial i angulars.

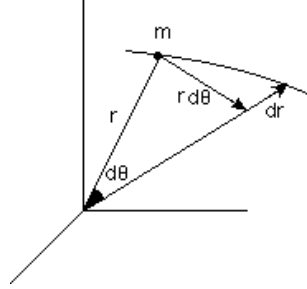


Figura 3.1: Sistema de coordenades radial i angular.

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

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

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

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

Amb la qual cosa l'energia cinètica queda:

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

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:

$$T = \frac{1}{2}m\dot{r}^2 + \frac{L^2}{2I}. \quad (3.111)$$

L'operador energia potencial en coordenades esfèriques és, simplement:

$$V = -\frac{e^2}{r}. \quad (3.112)$$

### 3.9.1 Hamiltoniana quàntica. Part radial

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

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right). \quad (3.113)$$

Imaginem per un moment que el moment angular  $L$  de la partícula siga zero. Aleshores, els angles ( $\theta$  i  $\phi$ ) 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 ( $\theta$  i  $\phi$ ) fixos (vegeu figura (3.2)). Des de (3.111) l'energia cinètica clàssica d'aquest problema la podríem escriure simplement:  $T = \frac{1}{2}m\dot{r}^2 = \frac{p_r^2}{2m}$ .

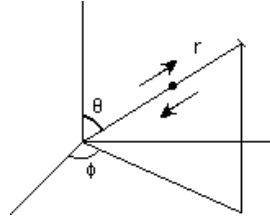


Figura 3.2: Moviment radial pur.

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**<sup>33</sup>. 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:

$$\nabla^2\Psi(r) = \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi(r) \quad (3.114)$$

<sup>33</sup>En 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.

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

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

Per una altra banda tenim que:

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

Equacions que portades a (3.114) 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  $\nabla^2$  té la següent expressió (i distinta de  $\partial^2/\partial r^2$  !):

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right). \quad (3.115)$$

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

$$T = \frac{1}{2}m\dot{r}^2 \quad \Rightarrow \quad \hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2I}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right). \quad (3.116)$$

### 3.9.2 Hamiltoniana quàntica completa en coordenades esfèriques

L'hamiltoniana clàssica completa per a l'àtom d'hidrogen és suma de (3.111) i (3.112):

$$H = \frac{1}{2}m\dot{r}^2 + \frac{L^2}{2I} + V(r) \quad (3.117)$$

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 (3.116). Al segon sumand només li cal substituir el moment angular per la seua expressió en termes de les coordenades angulars (equació (3.87)) i el moment d'inèrcia (el qual conté la variable  $r^2$ , l'operador associat de la qual és multiplicatiu). Escrivim, doncs,

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2I} \left[ \left( \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \right) - \frac{\widehat{L}^2(\theta, \phi)}{\hbar^2} \right] + V(r) \quad (3.118)$$

Definim l'operador  $\hat{\mathcal{D}} = \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial}{\partial r})$  que permet reescriure (3.118) de manera més compacta:

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2I} \left[ \hat{\mathcal{D}}(r) - \frac{\widehat{L}^2(\theta, \phi)}{\hbar^2} \right] + V(r) \quad (3.119)$$

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 (3.119):

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

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:

$$\hat{\mathcal{D}}R(r) + \frac{2I}{\hbar^2}[E - V(r)]R(r) = \gamma R(r) \quad (3.120)$$

$$\widehat{L}^2 Y(\theta, \phi) = \gamma \hbar^2 Y(\theta, \phi) \quad (3.121)$$

L'equació (3.121) 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  $\gamma$  dona lloc a:

$$\left[ \hat{D} + \frac{2I}{\hbar^2} \left( E + \frac{e^2}{r} \right) - \ell(\ell + 1) \right] R(r) = 0 \quad (3.122)$$

L'equació (3.122) evidencia que les solucions  $R(r)$  seran funció de  $\ell$ , 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 derive per a l'energia siga idèntica a la que va obtenir Bohr amb el seu model simple (atès que la fórmula de Bohr presenta una concordança perfecta amb els resultats experimentals). Recordem la fórmula de Bohr:

$$E_n = -\frac{z^2 e^2}{2a_o} \frac{1}{n^2} \quad (3.123)$$

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  $n = 1, 2, 3, \dots$

Malgrat estar present el nombre quàntic  $\ell$  en l'equació (3.122) 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 (3.122) 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 lli-

bres<sup>34</sup>, motiu pel qual incloem una breu presentació d'aquesta via a l'apèndix I.

En resum, apareixen tres nombres quàntics. Dos provenen de la naturalesa esfèrica del problema i són simplement els nombres quàntics del moment angular ( $\ell$  i  $m$ ). El tercer nombre quàntic,  $n$ , deriva del moviment radial. L'equació (3.123) 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 nombres quàntics que hi surten són:

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, \dots \\ \ell &= 0, 1, 2, \dots, n-1 \\ m &= \ell, \ell-1, \ell-2, \dots, 0, -1, \dots, -\ell \end{aligned} \quad (3.124)$$

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  $(\theta, \phi)$ . 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  $(\theta, \phi)$  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  $(\theta, \phi)$  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:

---

<sup>34</sup>Per a una primera lectura vegeu Das i Sannigrahi[3]. Per a una descripció exhaustiva vegeu Infeld i Hull[6].

Nodes radials	$n - \ell - 1$
Nodes angulars	$\ell$
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 constant<sup>35</sup>.

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, mentre que la segona serà sempre 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

<sup>35</sup>Cal no oblidar mai que els orbitals són *simplement* funcions matemàtiques. Una funció matemàtica admet més d'una possible representació. Potser valga la pena que el lector consulte McDermott i Henderson[10] on es representen els harmònics esfèrics en coordenades cartesianes. De seguida veiem que els grafos resultants no s'assemblen gens a les formes *populars* (esfera, margarida amb dos lòbuls, amb quatre lòbuls, etc.) d'aquestes funcions.

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  $\theta$ :  $\Theta(\theta) = \sin \theta$ . Si representem  $|Y_{\ell m}(\theta, \phi)|^2$  obtenim la mateixa representació per a totes dues<sup>36</sup>, una espècie de "donut" amb un forat puntual enmig. És a dir, les dues funcions tenen la mateixa distribució espacial: un màxim en el plànol  $XY$  i un node al llarg de l'eix  $Z$  ( $\theta = 0$ ). Podem donar un sentit físic a aquestes funcions: les dues són funcions pròpies de  $L_z$  amb valors propis  $\pm\hbar$ , respectivament. Aleshores podem imaginar que en  $Y_{1,1}$  l'electró es mou en sentit horari, mentre que en  $Y_{1,-1}$  l'electró es mou en sentit contrahorari. Encara que, potser, 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  $2p_z$ :

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

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

on  $A$  és un factor de normalització.

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  $3d_0$

---

<sup>36</sup>Noteu que  $e^{i\phi} e^{-i\phi} = 1$ .



o  $3d_z$ . (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

- Plantegeu i trobeu les solucions de l'àtom d'hidrògen en un món bidimensional<sup>37</sup>.
- La part radial d'un orbital 1s hidrogenoide en un àtom de número atòmic  $Z$  és la funció exponencial  $R_{10}(r) = 2(Z^3/a_0^3)^{1/2} \exp(-Zr/a_0)$ . 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 del: (a) Heli, (b) Fluor ?
- Calculeu la probabilitat de trobar l'electró en un orbital 1s (part radial) fora de la primera òrbita de Bohr ( $a_0$ ). 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 ( $\Psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} (\frac{Z}{a_0})^{5/2} r e^{-(Zr)/(2a_0)} \cos \theta$ ). Calculeu també el radi més probable.

## 3.10 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 ( $r, \theta, \phi$ ). 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  $\sigma$ , 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  $\widehat{S}_z$ . Únicament sabem allò que ens fa falta: els únics autovalors possibles de  $\widehat{S}_z$ .

<sup>37</sup>La particularització de l'equació (3.119) 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.

per a un electró són  $\pm\hbar/2$  i l'únic autovalor possible de  $\widehat{S}^2$  és  $\frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1)\hbar^2 = \frac{3}{4}\hbar^2$ .

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

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:

$$\widehat{\mathcal{H}}(r)\Psi(r, \sigma) = E\Psi(r, \sigma)$$

L'equació admet, òbviament, la separació de variables:  $\Psi(r, \sigma) = \psi(r)\eta(\sigma)$ . Addicionalment ha de succeir que:

$$\widehat{\mathcal{H}}(r)\psi(r) = E\psi(r)$$

$$\widehat{S}^2\eta(\sigma) = \frac{3}{4}\hbar^2\eta(\sigma)$$

$$\widehat{S}_z\eta(\sigma) = \pm\frac{\hbar}{2}\eta(\sigma)$$

Aleshores  $\psi(r)$  és un orbital i  $\eta(\sigma)$  és una de les dues funcions pròpies d'espín ( $\alpha$  o  $\beta$ ). 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. Tenim que  $\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1$ ,  $\langle \alpha | \beta \rangle = 0$ .

# 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 4

# Introducció als sistemes polieletrònics i als mètodes aproximats

### 4.1 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:

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi = E\Psi \quad (4.1)$$

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 <sup>1</sup>), de la forma:

---

<sup>1</sup>Les 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.

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \quad (4.2)$$

on  $Z$  és la càrrega nuclear,  $\nabla_i^2$  l'operador laplacian 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. (4.1) deriva de la presència del terme:

$$\hat{V}(1,2) = \frac{1}{r_{12}} \quad , \quad (4.3)$$

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'hamiltonià 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  $\tau_1$  i  $\tau_1 + d\tau_1$ , i l'electró 2 en una posició entre  $\tau_2$  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 monoelèctriques. Per al cas de l'heli considerat, la següent igualtat és *impossible*:

$$\Psi(\tau_1, \tau_2) = \phi_1(\tau_1) \phi_2(\tau_2). \quad (4.4)$$

el motiu és que aquest tipus de funció dóna lloc a probabilitats  $P(\tau_1, \tau_2)$  nul·les quan  $r_1 = r_2$ .

Si aquesta separació de variables no és possible, l'equació diferencial (4.1) 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.)<sup>2</sup>.

---

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  $-\frac{1}{2}\nabla^2$ .

<sup>2</sup>Caldria 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.

## 4.2 El model de partícules independents

Potser l'alternativa més òbvia que podem seguir, a la vista de la impossibilitat de resoldre l'equació (4.1) (impossibilitat que deriva de la presència del terme  $1/r_{12}$  en l'hamiltonià) consisteix a eliminar aquest terme de (4.2) i resoldre, doncs, l'equació (4.1) 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 (4.2) en la forma:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{h}(1) + \hat{h}(2) \quad (4.5)$$

amb

$$\hat{h}(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \quad (4.6)$$

L'hamiltonià (4.5) és suma d'hamiltonians independents (4.6). L'hamiltonià monoelèctric (4.6) 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 (4.6), 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  $\phi_i$ .

Doncs bé, si  $\phi_i(r_1)$  i  $\phi_j(r_2)$  són dos autovectors de (4.6) 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* (4.5). En efecte:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} \phi_i(r_1) \phi_j(r_2) &= \hat{h}(r_1) \phi_i(r_1) \phi_j(r_2) + \hat{h}(r_2) \phi_i(r_1) \phi_j(r_2) \\ &= \phi_j(r_2) \hat{h}(r_1) \phi_i(r_1) + \phi_i(r_1) \hat{h}(r_2) \phi_j(r_2) \\ &= (\epsilon_i^o + \epsilon_j^o) \phi_i(r_1) \phi_j(r_2) \end{aligned} \quad (4.7)$$

Calcularem, amb aquest model, l'energia fonamental de l'heli. A la vista de l'equació (4.7), l'energia més baixa que podem obtenir és  $\epsilon_1^o + \epsilon_1^o$ . L'energia exacta orbital d'un hidrogenoide pot ser proporcionada fins i tot pel model simple de Bohr:

$$\epsilon_n^o = -\frac{Z^2 e^2}{2 n^2 a_0} = -\frac{Z^2}{2} \frac{1}{n^2} a.u. \quad (4.8)$$

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:  $EI = -\epsilon_1^o(Z - 0.30) = 1.453 a.u.$  El valor experimental és, però,  $0.9 a.u.$  Malgrat ajustar l'energia de manera exacta, el model ( $Z^*$ ) rebutja la repulsió interelectrònica i dóna 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 (4.8) és:

$$1s < 2s = 2p < 3s = 3p = 3d < 4s = 4p = 4d = 4f < \dots \quad (4.9)$$

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.

### 4.3 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 (4.4) per a la funció d'ona de l'àtom d'heli (partícules independents) però considerem l'hamiltonià complet (4.2) i calculem el valor mitjà de l'energia<sup>3</sup>:

$$\begin{aligned}\langle \hat{H} \rangle &= \left\langle \phi_1(r_1)\phi_2(r_2) \left| -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_1(r_1)\phi_2(r_2) \right\rangle \\ &= \epsilon_1^o + \epsilon_2^o + \left\langle \phi_1(r_1)\phi_2(r_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_1(r_1)\phi_2(r_2) \right\rangle\end{aligned}\quad (4.10)$$

La resolució de la integral que inclou el terme  $1/r_{12}$  dóna lloc <sup>4</sup>:  $\langle \hat{H} \rangle = -Z^2 + \frac{5}{8}Z = -2.75 \text{ a.u.}$  El valor experimental havíem dit que és  $-2.905 \text{ a.u.}$  La millora del resultat és més que notable.

La inclusió del terme de repulsió (a la manera que ho hem fet) dóna lloc a un resultat més interessant encara que la 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 (4.9). 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 (4.10), 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*:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < \dots \quad (4.11)$$

Cal aclarir que l'equació (4.11) **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 (4.11) com ara el cas del coure, la configuració electrònica de l'estat fonamental del qual és  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$

<sup>3</sup>Com  $\hat{H}$  no depèn de les variables d'espín, aquesta coordenada és irrellevant en el càlcul dels valors mitjans, i l'ometem per motius de simplicitat.

<sup>4</sup>Si esteu interessats en els detalls d'aquesta integració podeu acudir a Pilar[4] 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.

## 4.4 El model autoconsistent SCF de Hartree

En essència, el mètode de Hartree pretén obtenir una solució de l'hamiltonià polielectrònic (la solució exacta del qual és inassolible) sense rebutjar, però, el terme de repulsió en el procés d'obtenció de la funció d'ona<sup>5</sup>. 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 (4.1) no és *exactament* certa si la funció d'ona té la forma de producte d'orbitals<sup>6</sup> i que, no obstant això, volem *aproximar* la nostra funció d'ona d'aquesta manera, substituïrem en (4.1) el signe d'igualtat pel signe d'aproximadament igual. És a dir, afirmem que és possible trobar un conjunt d'orbitals  $\phi_1$  i  $\phi_2$  de manera que, almenys:

$$\left( \hat{h}(r_1) + \hat{h}(r_2) + \hat{V}(r_1, r_2) \right) \phi_1(r_1) \phi_2(r_2) \approx E \phi_1(r_1) \phi_2(r_2) \quad (4.12)$$

on  $\hat{V}(r_1, r_2)$  està definit en (4.3) i  $\hat{h}(r_i)$  en (4.6).  $E$  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* (4.12).

Multipliquem (4.12) per  $\phi_2^*(r_2)$  i integrem sobre les coordenades espacials

---

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

<sup>6</sup>Si 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  $\eta$  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 escrivim<sup>7</sup> que:

$$\begin{aligned} & \langle \phi_2(r_2) | \phi_2(r_2) \rangle \hat{h}(r_1) | \phi_1(r_1) \rangle + \langle \phi_2(r_2) | \hat{h}(r_2) | \phi_2(r_2) \rangle | \phi_1(r_1) \rangle + \\ & \langle \phi_2(r_2) | \hat{V}(r_1, r_2) | \phi_2(r_2) \rangle | \phi_1(r_1) \rangle = \langle \phi_2(r_2) | \phi_2(r_2) \rangle E | \phi_1(r_1) \rangle \end{aligned} \quad (4.13)$$

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

$$\hat{J}_2(r_1) = \langle \phi_2(r_2) | \hat{V}(r_1, r_2) | \phi_2(r_2) \rangle = \int \frac{|\phi_2(r_2)|^2}{r_{12}} dr_2 \quad (4.14)$$

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:

$$h_{ii} = \langle \phi_i(r_i) | \hat{h}(r_i) | \phi_i(r_i) \rangle \quad (4.15)$$

Amb aquesta nomenclatura, i la condició d'ortonormalitat dels orbitals, reescrivim l'equació (4.13) de la forma:

$$\left( \hat{h}(r_1) + \hat{J}_2(r_1) \right) | \phi_1(r_1) \rangle \approx (E - h_{22}) | \phi_1(r_1) \rangle \quad (4.16)$$

Anomenem, finalment,

$$\hat{h}^{eff}(r_1) = \hat{h}(r_1) + \hat{J}_2(r_1) \quad (4.17)$$

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

$$\hat{h}^{eff}(r_1) | \phi_i(r_1) \rangle = \epsilon_i | \phi_i(r_1) \rangle \quad (4.18)$$

---

<sup>7</sup>Vull 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 a arribar a l'equació (4.13) 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 (4.18) (amb  $i = 1$ ) en (4.16)<sup>8</sup>. Aleshores:

$$(E - h_{22} - \epsilon_1) |\phi_1(r_1)\rangle \approx 0, \quad (4.19)$$

és a dir,

$$E \approx \epsilon_1 + h_{22}. \quad (4.20)$$

Ara, des de (4.14), (4.17) i (4.18) podem calcular  $\epsilon_1$

$$\epsilon_1 = \langle \phi_1(r_1) | \hat{h}^{eff}(r_1) | \phi_1(r_1) \rangle = h_{11} + \langle \hat{V}(r_1, r_2) \rangle \quad (4.21)$$

que portat a (4.20) ens permet escriure:

$$E \approx h_{11} + h_{22} + \langle \hat{V}(r_1, r_2) \rangle. \quad (4.22)$$

Si ens adonem, (4.22) i (4.10) són idèntiques, excepte per una cosa. L'equació (4.10) 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 monolectrònic (4.6). En (4.22), els orbitals són funció pròpia de l'hamiltonià monolectrònic efectiu (4.17).

Com que tot el que hem fet per a l'electró 1 ho podem fer per a l'electró 2, podem definir  $\epsilon_2$  amb una equació anàloga a (4.21) i reescriure (4.22) de la forma:

$$E \approx \epsilon_1 + \epsilon_2 - \langle \hat{V}(r_1, r_2) \rangle. \quad (4.23)$$

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 (4.18). La primera qüestió que sorgeix és al voltant de l'expressió de  $\hat{h}^{eff}(r_1)$ . Les equacions (4.17) i (4.14) ens evidencien que cal conèixer  $\phi_2(r_2)$  abans d'intentar resoldre (4.18). 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

<sup>8</sup>Vull 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 (4.12) 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 lògicodeductiu. Tampoc hem d'*ocultar* la realitat més intuïtiva que no purament lògicodeductiva de la investigació teòrica i metodològica.

un autovector de (4.6)). Amb  $\phi_2^0(r_2)$  construïm  $\hat{J}_2^0(r_1)$  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  $\eta$  preestablerta (*autoconsistència*).

#### 4.4.1 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 (4.18), amb un procés iteratiu i autoconsistent (SCF).

Què representa  $\hat{h}^{eff}(r_i)$ ? Amb (4.17) i (4.14) podem concloure que l'esmentat hamiltonià monoelèctric 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 interelèctriques 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 concordància entre el valor de les *energies orbitals*  $\epsilon_i$ , 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 monoelèctric amb energia  $h_{11}$ . L'energia de l'àtom podem calcular-la des de (4.20). La diferència de les dues energies és, precisament,  $-\epsilon_1$ .

#### 4.4.2 El mètode SCF de Hartree-Fock

Més endavant, al llarg del capítol 6, parlarem del principi de Pauli i de la necessitat de descriure els sistemes d'electrons mitjançant funcions antisimètriques. Acceptarem ara aquest resultat com provisionalment vàlid i estudiarem com es modifica el mètode de Hartree per incloure l'antisimetria. Com que l'espín és el motiu de fons en totes aquestes consideracions, 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:

$$\Psi(\tau_1, \tau_2) = (\phi_1(\tau_1) \phi_2(\tau_2) - \phi_1(\tau_2) \phi_2(\tau_1)) / \sqrt{2} \quad (4.24)$$

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:

$$\hat{A}[\phi_1(\tau_1) \phi_2(\tau_2) \phi_3(\tau_3)] = \begin{vmatrix} \phi_1(\tau_1) & \phi_1(\tau_2) & \phi_1(\tau_3) \\ \phi_2(\tau_1) & \phi_2(\tau_2) & \phi_2(\tau_3) \\ \phi_3(\tau_1) & \phi_3(\tau_2) & \phi_3(\tau_3) \end{vmatrix}. \quad (4.25)$$

Les propietats de la funció determinant assegura que qualsevol canvi  $\tau_i \leftrightarrow \tau_j$  únicament altera el signe del determinant<sup>9</sup>. 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.

Si assumim, doncs, (4.24) com la funció d'ona antisimètrica aproximada de partícules independents, el valor mitjà de l'energia serà:

$$\langle E \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{2}} \left\langle \begin{vmatrix} \phi_1(\tau_1) & \phi_1(\tau_2) \\ \phi_2(\tau_1) & \phi_2(\tau_2) \end{vmatrix} (\hat{h}(r_1) + \hat{h}(r_2) + \hat{V}(r_1, r_2)) \begin{vmatrix} \phi_1(\tau_1) & \phi_1(\tau_2) \\ \phi_2(\tau_1) & \phi_2(\tau_2) \end{vmatrix} \right\rangle. \quad (4.26)$$

desenvolupant els determinants<sup>10</sup>:

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

<sup>9</sup>El 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.

<sup>10</sup>Per a calcular les integrals explicitem l'espín. Vull dir que:  
 $\langle \phi_2(r_2) \eta_2(\sigma_2) | \hat{h}(r_2) | \phi_2(r_2) \eta_2(\sigma_2) \rangle = \langle \eta_2(\sigma_2) | \eta_2(\sigma_2) \rangle \cdot \langle \phi_2(r_2) | \hat{h}(r_2) | \phi_2(r_2) \rangle$   
 $= 1 \cdot h_{22} = h_{22}$ .

$$\langle E \rangle = h_{22} + h_{11} + J_{12} - K_{12} \quad (4.27)$$

amb,

$$J_{12} = \langle \phi_1(\tau_1) | \hat{J}_2(\tau_1) | \phi_1(\tau_1) \rangle = \int \frac{|\phi_1(\tau_1)|^2 \cdot |\phi_2(\tau_2)|^2}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \quad (4.28)$$

$$K_{12} = \langle \phi_1(\tau_1) | \hat{K}_2(\tau_1) | \phi_1(\tau_1) \rangle. \quad (4.29)$$

on hem definit l'operador  $\hat{K}_2(\tau_1)$  de la següent manera:

$$\hat{K}_2(\tau_1) \chi(\tau_1) = \left[ \int d\tau_2 \phi_2^*(\tau_2) \frac{1}{r_{12}} \chi(\tau_2) \right] \phi_2(\tau_1). \quad (4.30)$$

Efectivament,

$$\langle \phi_1(\tau_1) | \hat{K}_2(\tau_1) | \phi_1(\tau_1) \rangle = \int d\tau_1 \phi_1^*(\tau_1) \left[ \int d\tau_2 \phi_2^*(\tau_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_1(\tau_2) \right] \phi_2(\tau_1) \quad (4.31)$$

aquesta integral és anomenada integral *d'intercanvi*.

Des de (4.27)-(4.31) podem escriure:

$$\langle E \rangle = h_{22} + \langle \phi_1(\tau_1) | \hat{h}(r_1) + \hat{J}_2(\tau_1) - \hat{K}_2(\tau_1) | \phi_1(\tau_1) \rangle \quad (4.32)$$

o, alternativament,

$$\langle E \rangle = h_{22} + h_{11} + \langle \hat{V}(r_1, r_2) \rangle - \langle \phi_1(\tau_1) | \hat{K}_2(\tau_1) | \phi_1(\tau_1) \rangle \quad (4.33)$$

De la comparació de (4.22) i (4.33) inferim que l'efecte de l'antisimetria s'ha traduït en l'aparició de la integral d'intercanvi. La comparació de (4.32) i (4.16) ens permet trobar l'operador efectiu  $\hat{h}^{eff}(\tau_i)$  que inclou antisimetria:

$$\hat{h}^{eff}(\tau_1) = \hat{h}(r_1) + \hat{J}_2(\tau_1) - \hat{K}_2(\tau_1) \quad (4.34)$$

Amb l'operador a la mà, escrivim l'equació de valors propis,

$$\hat{h}^{eff}(\tau_1) \phi_1(\tau_1) = \epsilon_1 \phi_1(\tau_1), \quad (4.35)$$

i podem fer un procés SCF com el discutit en la secció 4. Hi ha en aquest cas, però, una simplificació que deriva de la identitat<sup>11</sup>:

$$\hat{J}_1(\tau_1) \phi_1(\tau_1) = \hat{K}_1(\tau_1) \phi_1(\tau_1), \quad (4.36)$$

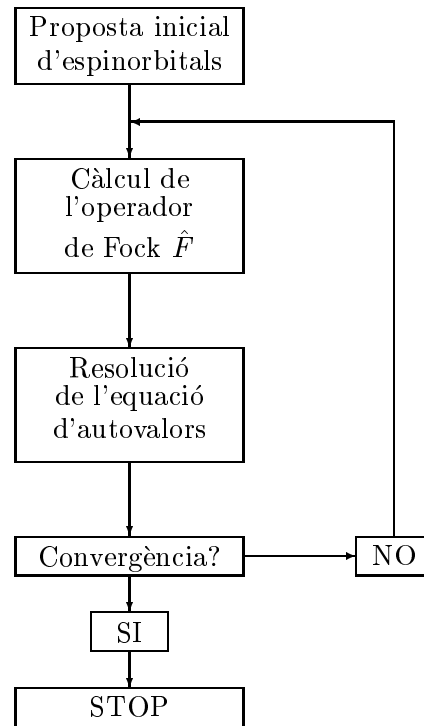
<sup>11</sup>En efecte,  $\hat{J}_1(\tau_1) \phi_1(\tau_1) = \int d\tau_2 \frac{|\phi_1(\tau_2)|^2}{r_{12}} \phi_1(\tau_1) = \hat{K}_1(\tau_1) \phi_1(\tau_1)$  en virtut de (4.14) i (4.30).

la qual permet afirmar que  $\hat{h}^{eff}(\tau_i)$  i l'operador  $\hat{F}(\tau_i)$ ,

$$\hat{F}(\tau_1) = \hat{h}(r_1) + \sum_{i=1}^2 \hat{J}_i(\tau_1) - \hat{K}_i(\tau_1) \quad (4.37)$$

tenen idèntiques funcions i valors propis. Tanmateix, resulta més còmode treballar amb un *únic* operador efectiu  $\hat{F}$  ( $\hat{F}$  és idèntic per a  $\tau_1$  i  $\tau_2$ , sols canvia l'etiquetatge de la variable) que una bateria d'operadors efectius  $\hat{h}^{eff}(\tau_i)$  diferents per a cada electró.

Metodològicament, l'aproximació SCF segueix el diagrama de flux:



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 pugen ocupar la mateixa posició de l'espai. Si  $\tau_i$  representa les coordenades espinespaciales de cada electró, ocupar la mateixa



posició espacial amb el mateix espín vol dir  $\tau_1 = \tau_2$ . L'equació (4.24) 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 dir, per finalitzar, que de vegades el mètode de Hartree dóna millors resultats que el mètode de Hartree-Fock. Cosa 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 oposat<sup>12</sup>.

### 4.4.3 Orbitals de Slater

En les subseccions anteriors no hem entrat en el detall de la resolució de l'equació de valors propis. Tant en el mètode de Hartree, equació (4.18), com en el de Hartree-Fock, equació (4.37), es planteja la resolució d'una equació diferencial de 3 variables (les coordenades espacials de l'electró). Aquest no és un problema trivial. Hi ha casos, però, en què apareix la simetria esfèrica en el potencial efectiu. Açò succeeix quan el potencial conté capes tancades, a causa que les capes tancades donen lloc a distribucions de càrrega que són invariants sota qualsevol rotació o inversió. Diem que l'operador efectiu té la simetria de l'esfera<sup>13</sup> (grup  $K_h$  en la notació de Mulliken). Si un operador és invariant sota les operacions d'un grup de simetria, les seues funcions pròpies són base de les representacions irreduïbles del grup. Els harmònics esfèrics ( $\{Y_{\ell,m}(\theta,\varphi)\}$ ) constitueixen aquestes bases en el cas de  $K_h$ . Com que resulta que els operadors efectius són funcions de  $(r, \theta, \varphi)$ , les seues autofuncions seran de la forma:

$$\phi_i(\vec{r}_i) = R(r_i) Y_{\ell,m}(\theta_i, \varphi_i) \quad (4.38)$$

En altres paraules, en el procés autoconsistent no s'ha de determinar més que la part radial dels orbitals. Açò és una gran simplificació del problema d'au-

<sup>12</sup>El mètode de Hartree-Fock proporciona uns resultats extraordinàriament concordants 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.

<sup>13</sup>Una justificació de les implicacions que comporta la simetria, les quals són simplement enunciades ací, podeu trobar-les en els apunts de *Teoria de grups de simetria*.

tovalors.

Hartree va pensar que, atès que es plantejava un mètode aproximat i que la consideració d'orbitals de la forma (4.38) simplificava enormement el seu mètode, la falta de simetria esfèrica en els casos (la majoria) en els quals el potencial efectiu no conté capes tancades, no seria molt rellevant. Aleshores introdueix la simplificació addicional que els orbitals són de la forma que indica l'equació (4.38).

Les primeres solucions de les equacions SCF que es realitzen per a àtoms fan ús de mètodes numèrics. Vol dir açò que les solucions trobades per a  $R(r_i)$  no són funcions analítiques sinó taules de nombres (valors de  $R(r_i)$  tabulats enfront de valors de  $r_i$ ).

Slater va realitzar ajusts de les funcions numèriques i, finalment, va proposar les expressions analítiques següents per als orbitals (aquestes funcions són comunament anomenades orbitals de Slater):

$$R(r) = r^{n^*-1} e^{-Z(n^*) r / n^*} \quad (4.39)$$

on  $n^*$ ,  $Z(n^*)$  són els paràmetres de l'ajust. Tanmateix, va observar que els valors ajustats podien ser aproximats a partir d'una sèrie de regles empíriques senzilles (regles de Slater). Aquestes regles permeten trobar prou bons paràmetres per a  $n < 4$ , on  $n$  és el nombre quàntic principal.

Val la pena dir que les regles de Slater han estat molt utilitzades en textos de química general o química inorgànica elemental, on, per aplicació de les regles, es determina la *penetració* d'un electró quan és assignat a un determinat orbital, o, el que és el mateix, l'apantallament efectiu dels altres electrons sobre aquest i, en conseqüència, la càrrega nuclear efectiva que aquest experimenta. A partir d'aquest valor es realitzen interpretacions sobre potencials d'ionització, configuracions electròniques, etc.<sup>14</sup> No crec que calga advertir sobre la precaució de no extralimitar la validesa de les regles de Slater a l'hora de fer qualsevol tipus de predicció o d'interpretació.

---

<sup>14</sup>Hi ha un llibret[6] de lectura fàcil i amena que comenta extensament tots aquests aspectes qualitatius.

#### 4.4.4 Càlcul autoconsistent de l'àtom d'heli utilitzant un full de càlcul

Hi ha una dita castellana que diu: *la velocidad se demuestra andando*. L'objectiu d'aquest exercici és fer seure el lector davant d'un ordinador personal per a que calcule per si mateix la funció d'ona i energia Hartree-Roothaan de l'estat fonamental de l'àtom d'heli amb l'únic ajut d'una simple fulla de càlcul.

Considerem la funció d'ona aproximada  $\Psi(r_1, r_2) = \phi(r_1)\phi(r_2)$  en la qual els dos electrons estan assignats al (*ocupen el*) mateix orbital. En una primera aproximació (partícules independents, model IP)  $\phi$  és l'orbital hidrogenoide  $1s(z) = (\frac{z^3}{\pi})^{1/2} \exp(-zr)$ , on  $z$  representa la càrrega nuclear (2 en aquest cas). Ara bé, com hi ha dos electrons, la càrrega nuclear efectiva  $z_{eff}$  serà menor que  $z$ . Aleshores caldrà substituir  $z$  per  $z_{eff}$  en la fórmula de  $\phi$ . Sabem, però, que aquesta és una aproximació molt pobre. Proponem, doncs, la següent expressió per a  $\phi$ :

$$\phi = c_1 1s(z_1) + c_2 1s(z_2)$$

que, amb una notació simplificada, reescrivim com:

$$\phi = c_1 \chi_1 + c_2 \chi_2 \quad (4.40)$$

Com resulta que  $z = 2$ , farem que  $z_1$  siga menor que 2 i  $z_2$  major que 2. En particular, agafem<sup>15</sup>  $z_1 = 1.45$  i  $z_2 = 2.9$ .

Els coeficients  $c_1$  i  $c_2$  estan relacionats<sup>16</sup> per la normalització de l'orbital  $\phi$ :

$$\begin{aligned} 1 &= \langle \phi | \phi \rangle \\ &= c_1^2 \langle \chi_1 | \chi_1 \rangle + c_2^2 \langle \chi_2 | \chi_2 \rangle + 2c_1 c_2 \langle \chi_1 | \chi_2 \rangle \\ &= c_1^2 + c_2^2 + 2c_1 c_2 S \end{aligned} \quad (4.41)$$

Fa falta una altra relació per a determinar els coeficients. Aquesta relació la derivarem de l'aplicació del mètode de Hartree, que consisteix bàsicament a resoldre l'equació 4.18. Reescrivim tot seguit aquesta equació simplificant-li la notació:

$$\hat{f}|\phi \rangle = \epsilon|\phi \rangle. \quad (4.42)$$

<sup>15</sup>Hem triat aquesta parella de valors perquè és la parella que condueix a un menor valor de l'energia[7].

<sup>16</sup>Les funcions  $\chi$  també estan normalitzades, encara que no són ortogonals ( $S \neq 0$ ).

Substituint (4.40) en (4.42):

$$c_1 \hat{f}|\chi_1\rangle + c_2 \hat{f}|\chi_2\rangle = \epsilon c_1 |\chi_1\rangle + \epsilon c_2 |\chi_2\rangle \quad (4.43)$$

Multipliquem a l'esquerra per  $|\chi_1\rangle$  i integrem. Si anomenem  $f_{ij} = \langle \chi_i | \hat{f} | \chi_j \rangle$  i,  $S = \langle \chi_1 | \chi_2 \rangle$  trobem que:

$$c_1 f_{11} + c_2 f_{12} = \epsilon c_1 + \epsilon c_2 S. \quad (4.44)$$

Tornem a l'equació (4.43), multipliquem per  $|\chi_2\rangle$  i integrem. El resultat és:

$$c_1 f_{21} + c_2 f_{22} = \epsilon c_1 S + \epsilon c_2. \quad (4.45)$$

Condensem les equacions (4.44) i (4.45) en una única equació matricial:

$$\begin{bmatrix} f_{11} & f_{12} \\ f_{21} & f_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \epsilon & \epsilon S \\ \epsilon S & \epsilon \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix} \quad (4.46)$$

o, alternativament:

$$\begin{bmatrix} f_{11} - \epsilon & f_{12} - \epsilon S \\ f_{21} - \epsilon S & f_{22} - \epsilon \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix} = 0 \quad (4.47)$$

El sistema d'equacions 4.47 té solució si el determinant de la matriu val zero. Igualant aquest determinant a zero obtenim una equació de segon grau en  $\epsilon$ , la solució de la qual és:

$$\epsilon = -\frac{(2f_{12}S - (f_{11} + f_{22}))}{2(1 - S^2)} - \frac{\sqrt{[2f_{12}S - (f_{11} + f_{22})]^2 - 4(1 - S^2)(f_{11}f_{22} - f_{12}f_{21})}}{2(1 - S^2)} \quad (4.48)$$

Des de (4.48) determinem  $\epsilon$ . Amb aquest valor portat a (4.47) obtenim la relació  $rat = c_2/c_1$ :

$$rat = -\frac{f_{11} - \epsilon}{f_{12} - \epsilon S} \quad (4.49)$$

que portada a (4.41) ens proporciona  $c_1$ :

$$c_1 = (1 + 2ratS + rat^2)^{-1/2}. \quad (4.50)$$

El problema que hi ha és que per a determinar  $\epsilon$  a partir de (4.48) cal conèixer previamente el valor de les integrals  $S$  i  $f_{ij}$ . El solapament  $S$  pot calcular-se analíticament o numèricament i resulta ser  $S = 0.83805248$ . Les integrals  $f_{ij}$  depenen dels coeficients  $c_1$  i  $c_2$  (vegeu equacions (4.14)-(4.17)):

$$f_{ij} = \langle \chi_i | \widehat{h^{eff}} | \chi_j \rangle = \langle \chi_i | (\hat{h} + \hat{J}) | \chi_j \rangle = \langle \chi_i | (\hat{h} + \langle \phi | \frac{1}{r_{12}} | \phi \rangle) | \chi_j \rangle$$

$$\begin{aligned}
&= \langle \chi_i | (\hat{h} + (c_1 \langle \chi_1 | + c_2 \langle \chi_2 |) \frac{1}{r_{12}} (c_1 | \chi_1 \rangle + c_2 | \chi_2 \rangle) | \chi_j \rangle \\
&= h_{ij} + (c_1 \langle \chi_i \chi_1 | + c_2 \langle \chi_i \chi_2 |) \frac{1}{r_{12}} (c_1 | \chi_1 \chi_j \rangle + c_2 | \chi_2 \chi_j \rangle)
\end{aligned}$$

aleshores, amb la notació  $\langle ab || cd \rangle = \langle ab | \frac{1}{r_{12}} | cd \rangle$ ,

$$f_{ij} = h_{ij} + c_1^2 \langle \chi_i \chi_1 || \chi_1 \chi_j \rangle + c_2^2 \langle \chi_i \chi_2 || \chi_2 \chi_j \rangle \quad (4.51)$$

$$+ c_1 c_2 \langle \chi_i \chi_1 || \chi_2 \chi_j \rangle + c_2 c_1 \langle \chi_i \chi_2 || \chi_1 \chi_j \rangle \quad (4.52)$$

Les integrals que hi ha a (4.51) poden calcular-se analítica o numèricament. Algunes d'aquestes integrals són idèntiques. Així tenim que:

$$\begin{aligned}
h_{12} = h_{21} \quad ; \quad X_{1122} = X_{2211} \quad ; \quad X_{1212} = X_{2121} = X_{1221} = X_{2112} \\
X_{1112} = X_{1121} = X_{1211} = X_{2111} \quad ; \quad X_{1222} = X_{2122} = X_{2212} = X_{2221}
\end{aligned}$$

La dependència de  $f_{ij}$  del coeficients  $c_1, c_2$  obliga a una solució iterativa del sistema d'equacions (4.47). Comencem assumint el model IP, és a dir,  $c_1 = 1$ . Anomenem a aquest valor  $c_1(0)$ . Aleshores, calculem  $f_{ij}$ , després  $\epsilon$ , *rat* i, altra volta,  $c_1$ . Anomenem  $c_1(1)$  al valor calculat de  $c_1$ . Comparem  $c_1(0)$  i  $c_1(1)$ . Si coincideixen és que hem encertat. Hem assolit l'autoconsistència i finalitza el procés iteratiu. Cas que  $c_1(0)$  i  $c_1(1)$  no siguin iguals repetim el procés a partir de  $c_1(1)$  i obtenim  $c_1(2)$ . Repetim el procediment fins assolir autoconsistència, és a dir, fins que hi haja una iteració  $i$  tal que  $|c_1(i+1) - c_1(i)| < \delta$ , on  $\delta$  és un infinitèssim prefixat. Per exemple  $\delta = 10^{-8}$ . El full de càlcul següent realitza tot aquest procés i troba l'energia i els coeficients orbitals.

CÀLCUL SCF-LCAO DE L'ESTAT FONAMENTAL DE L'ÀTOM D'HELI						
$z_1$	1,45					
$z_2$	2,9					
$h_{11}$	-1,84875		$X_{1111}$	0,90625	$X_{1112}$	0,90409102
$h_{22}$	-1,595		$X_{2222}$	1,8125	$X_{1222}$	1,29666021
$h_{12}$	-1,883523		$X_{1122}$	1,18148148	$X_{1212}$	0,95473251
$S$	0,83805248					
$c_1(i)$	$c_2(i)$	$F_{11}$	$F_{22}$	$F_{12}$	$\epsilon$	$rat$
1	0	-0,9425	-0,4135185	-0,9794319	-0,9843264	0,27069492
0,80924881	0,21905954	-0,8780228	-0,2745631	-0,8907277	-0,905561	0,20890736
0,84703405	0,17695165	-0,8905337	-0,3018762	-0,9080685	-0,9206515	0,22062004
0,8396381	0,18524099	-0,888073	-0,2965172	-0,9046626	-0,9176757	0,21830541
0,84109078	0,18361467	-0,8885558	-0,2975693	-0,9053312	-0,9182593	0,2187592
0,84080563	0,18393397	-0,888461	-0,2973628	-0,9051999	-0,9181447	0,2186701
0,84086161	0,18387129	-0,8884797	-0,2974033	-0,9052257	-0,9181672	0,21868759
0,84085062	0,18388359	-0,888476	-0,2973954	-0,9052206	-0,9181628	0,21868415
0,84085278	0,18388118	-0,8884767	-0,2973969	-0,9052216	-0,9181637	0,21868483
0,84085235	0,18388165	-0,8884766	-0,2973966	-0,9052214	-0,9181637	0,21868618
ENERGIA	-2,86167193					
$C_1$	0,84085235					
$C_2$	0,18388165					

# Bibliografía

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] Harris K.H. and Rioux F., Rootaan's method in one-dimension, *J. Chem. Educat.*, 58:618, 1981.
- [4] Pilar F.L., *Elementary Quantum Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 1968.
- [5] Rae A., *Quantum Mechanics*, Adam Hilger, Bristol, 1986.
- [6] Sisler H.H., *Estructura electrónica propiedades y periodicidad*, Selecciones Científicas, Madrid, 1967.
- [7] Snow R.L. and Bills J.L., A simple illustrations of the SCF-LCAO-MO method, *J. Chem. Educat.*, 52:506, 1975.





## Capítol 5

# Mètodes variacional i pertorbacional

### 5.1 Introducció

En el capítol 4 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 el present 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.

## 5.2 El mètode variacional

### 5.2.1 Estudi d'estats fonamentals

El mètode es basa en el següent teorema: *El valor mitjà de l'hamiltonià, calculat amb una funció arbitrària  $\Psi$  (que compleix les condicions de contorn, és contínua, derivable, etc.), és una cota superior del menor autovalor de l'esmentat hamiltonià;*

$$\xi = \frac{\langle \Phi | \hat{\mathcal{H}} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \geq E_o \quad (5.1)$$

En el cas que  $\xi = E_o$ , vol dir que  $\Phi$  és precisament  $\Psi_o$  (autofunció d'autovalor  $E_o$ ).

Per a demostrar el teorema numerem les funcions pròpies i els valors propis (desconeguts !) de l'hamiltonià  $\hat{\mathcal{H}}$ :

$$\begin{array}{ccccccc} \Psi_o & & \Psi_1 & & \Psi_2 & & \dots \\ E_o & \leq & E_1 & \leq & E_2 & \leq & \dots \end{array} \quad (5.2)$$

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

$$\Phi = \sum_i c_i \Psi_i \quad (5.3)$$

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

$$\langle \Phi | \hat{\mathcal{H}} | \Phi \rangle = \sum_{ij} c_i^* c_j \langle \Psi_i | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_j \rangle = \sum_i |c_i|^2 E_i \geq \left( \sum_i |c_i|^2 \right) E_o = E_o \quad (5.4)$$

Noteu que  $\Phi$  està normalitzada, per la qual cosa,  $\sum_i |c_i|^2 = 1$ . He assumit la normalització de  $\Phi$  (cosa que sempre podem fer) per tal d'obviar el denominador de (5.1). 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 (5.1).

El principi variacional (5.1) 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.

### 5.2.2 Estats excitats

*Teorema: Si  $\Phi$  és ortogonal a la funció d'ona exacta  $\Psi_0$  de l'estat fonamental, però excepte això i que siga físicament acceptable<sup>1</sup>,  $\Phi$  és totalment arbitrària, aleshores,*

$$\xi = \frac{\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \geq E_1 \quad (5.5)$$

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 (5.1), 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 (5.1). 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 (5.1) no sols aplica a l'estat fonamental, aplica a l'estat més baix de cada *simetria*<sup>2</sup>.

---

<sup>1</sup>És a dir, que compleix les condicions de contorn, és contínua, derivable, etc.

<sup>2</sup>Imaginem 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 (5.1) i (5.5) equivalents en la pràctica. En altres paraules, podem utilitzar (5.1), sense més restriccions, a l'hora de trobar aproximacions a l'estat d'energia més baixa de cada simetria.

**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.  $k = m/\hbar^2$ .

**5.2.3 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  $\Psi$  siga aproximada en forma de combinació lineal d'un conjunt  $\{\phi_i\}$  de funcions linealment independents<sup>3</sup>:

$$\Phi = \sum_{i=1}^N c_i \phi_i \quad (5.6)$$

Escrivim el valor mitjà de l'hamiltonià:

$$E_o \leq \frac{\sum_{ij} c_i^* c_j \langle \phi_i | \hat{\mathcal{H}} | \phi_j \rangle}{\sum_{ij} c_i^* c_j \langle \phi_i | \phi_j \rangle} = \xi \quad (5.7)$$

Per tal de presentar una formulació general, permetem que les funcions de base no siguin 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  $\xi$  mínim:

$$\frac{\partial \xi}{\partial c_k^*} = \frac{\sum_j \{c_j H_{kj} - c_j S_{kj} \xi\}}{\sum_{ij} c_i^* c_j S_{ij}} = 0, \quad \forall k \quad (5.8)$$

$$\sum_j c_j (H_{kj} - \xi S_{kj}) = 0, \quad \forall k \quad (5.9)$$

Aleshores,

$$\mathbf{HC} = \xi \mathbf{SC} \quad (5.10)$$

<sup>3</sup>Crec 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.

$$\det|\mathbf{H} - \xi \mathbf{S}| = 0 \quad (5.11)$$

Vull remarcar que l'equació (5.10) a què hem arribat (o, el que és equivalent, l'equació (5.11)) no és altra cosa que la representació matricial de l'equació de valors propis de l'hamiltonià. A la subsecció següent retrobarem l'equació (5.10) des d'un punt de vista (no variacional) completament distint.

#### 5.2.4 Projectió 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 polieletrònics 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 *projectió* 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 *projectió 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 projectió de  $\hat{\mathcal{H}}$  sobre  $\{\phi_i\}_{i=1}^N$  entenem la construcció d'una matriu d'elements<sup>4</sup>:

$$\mathbf{H}_{ij} = \langle \phi_i | \hat{\mathcal{H}} | \phi_j \rangle. \quad (5.12)$$

Com  $\hat{\mathcal{H}}$  és hermític,  $\mathbf{H}$  és una matriu hermítica. Sabem que totes les matrius hermítiques són diagonalitzables i per obtenir els autovalors 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:

$$\mathbf{H} \mathbf{C} = E \mathbf{S} \mathbf{C}. \quad (5.13)$$

Aquest resultat és idèntic a (5.10), 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

<sup>4</sup>Podeu trobar la justificació en l'apèndix M.

millors aproximacions possibles a les solucions exactes *dins de l'espai model utilitzat*.

El lector podria pensar que únicament l'autovalor més baix té aquest sentit variacional. A la subsecció següent presentarem l'anomenat *teorema de McDonald* que estén, però, el caràcter variacional a *totes* les solucions trobades amb el mètode de *les variacions lineals*.

### 5.2.5 Teorema de McDonald

**Teorema:** *Cada autovalor d'un hamiltonià projectat sobre un espai finitodimensional de funcions, és una cota superior de les seues energies exactes*[11].

En lloc de fer una demostració general des del començament, considerarem una sèrie de casos concrets de dimensió creixent des d'on poder-la inferir.

Comencem amb un espai monodimensional generat per  $\phi_1$ . Obtenim un únic valor d'energia:

$$E_1^{(0)} = h_{11} = \langle \phi_1 | \hat{\mathcal{H}} | \phi_1 \rangle. \quad (5.14)$$

Ara afegim una funció  $\phi_2$  orthogonal a  $\phi_1$ , de manera que,  $\langle \phi_2 | \hat{\mathcal{H}} | \phi_2 \rangle = h_{22}$  i  $\langle \phi_1 | \hat{\mathcal{H}} | \phi_2 \rangle = \langle \phi_2 | \hat{\mathcal{H}} | \phi_1 \rangle = h_{12} = h_{21}$ . Suposem que  $h_{11} < h_{22}$ <sup>5</sup>. Construïm la matriu següent, que reescrivim com suma de dues matrius:

$$\begin{bmatrix} h_{11} & h_{12} \\ h_{21} & h_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} h_{11} & 0 \\ 0 & h_{22} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 & h_{12} \\ h_{21} & 0 \end{bmatrix} \quad (5.15)$$

En la secció 5.4.1 demostrarem que unes bones aproximacions als autovalors de (5.15) (pertorbacions de segon ordre), són:

$$E_1^{(1)} = h_{11} - \frac{|h_{12}|^2}{h_{22} - h_{11}} \quad ; \quad E_2^{(1)} = h_{22} - \frac{|h_{12}|^2}{h_{11} - h_{22}} \quad (5.16)$$

Des de (5.14), (5.16) i amb  $h_{11} < h_{22}$  concloem que  $E_1^{(1)} < E_1^{(0)} < E_2^{(1)}$ .

Partim ara de les autofuncions que diagonalitzen (5.15) a les quals anomenem  $\{\psi_1, \psi_2\}$  i que són una combinació lineal de  $\{\phi_1, \phi_2\}$ . Afegim una funció  $\phi_3$

<sup>5</sup> Adonem-nos que açò no és cap restricció en l'elecció de  $\phi_2$ . En efecte, si en triar a l'atzar  $\phi_2$  resulta que  $h_{11} > h_{22}$ , podem sempre recomençar tot el procés agafant  $\phi_2$  en primer lloc. La condició  $h_{11} < h_{22}$ , l'únic que fa és fixar un ordre en l'etiquetatge de les funcions.

ortogonal a les altres dues, de manera que  $\langle \psi_1 | \hat{\mathcal{H}} | \phi_3 \rangle = \tilde{h}_{13}$ ,  $\langle \phi_3 | \hat{\mathcal{H}} | \phi_3 \rangle = \tilde{h}_{33}$ , etc. Suposem que  $\tilde{h}_{11} < \tilde{h}_{22} < \tilde{h}_{33}$ <sup>6</sup>. Construïm:

$$\begin{bmatrix} \tilde{h}_{11} & 0 & \tilde{h}_{13} \\ 0 & \tilde{h}_{22} & \tilde{h}_{23} \\ \tilde{h}_{31} & \tilde{h}_{32} & \tilde{h}_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \tilde{h}_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \tilde{h}_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \tilde{h}_{33} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 & 0 & \tilde{h}_{13} \\ 0 & 0 & \tilde{h}_{23} \\ \tilde{h}_{31} & \tilde{h}_{32} & 0 \end{bmatrix} \quad (5.17)$$

Bones aproximacions als valors propis són:

$$E_1^{(2)} = \tilde{h}_{11} - \frac{|\tilde{h}_{13}|^2}{\tilde{h}_{33} - \tilde{h}_{11}} \quad (5.18)$$

$$E_2^{(2)} = \tilde{h}_{22} - \frac{|\tilde{h}_{23}|^2}{\tilde{h}_{33} - \tilde{h}_{22}} \quad (5.19)$$

$$E_3^{(2)} = \tilde{h}_{33} - \frac{|\tilde{h}_{13}|^2}{\tilde{h}_{11} - \tilde{h}_{33}} - \frac{|\tilde{h}_{23}|^2}{\tilde{h}_{22} - \tilde{h}_{33}} \quad (5.20)$$

Tenim que  $E_1^{(1)} = \tilde{h}_{11} < E_2^{(1)} = \tilde{h}_{22} < \tilde{h}_{33}$ , la qual cosa amb (5.18), (5.19) i (5.20) permet concloure que:

$$E_1^{(2)} < E_1^{(1)} < E_2^{(2)} < E_2^{(1)} < E_3^{(2)} \quad (5.21)$$

Imaginem que l'ordre és, per exemple, el contrari:  $\tilde{h}_{11} > \tilde{h}_{22} > \tilde{h}_{33}$ . Les mateixes equacions (5.18), (5.19) i (5.20) ens porten a (5.21).

En resum, detectem el següent comportament:

$$E_{i-1}^{(n-1)} < E_i^{(n)} < E_{i+1}^{(n-1)}. \quad (5.22)$$

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. Potser el següent gràfic ajude a visualitzar-ho:

<sup>6</sup>Tot seguit considerarem una altra ordenació  $\tilde{h}_{11} > \tilde{h}_{22} > \tilde{h}_{33}$  i trobarem el mateix resultat. Volem evidenciar que l'ordenació escollida no és rellevant amb vista a la solució que trobarem.

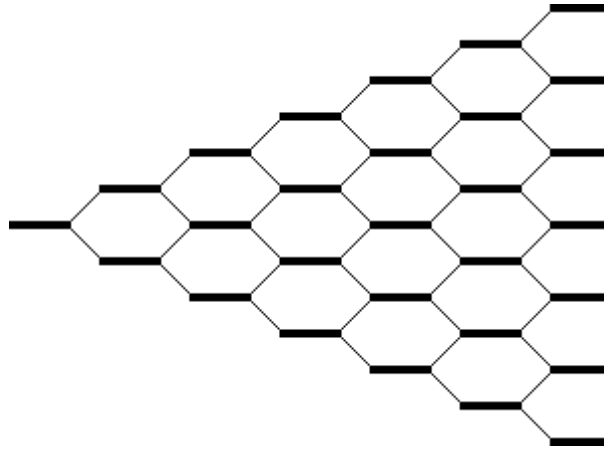


Figura 5.1: Interpretació gràfica del teorema de McDonald.

## 5.3 Aplicacions del mètode variacional

### 5.3.1 El mètode SCF de Hartree-Fock

Al capítol 4 vam deduir les equacions de Hartree-Fock per a l'àtom d'heli a partir de consideracions de tipus físic. Ara mostrarem que l'esmentat mètode pot derivar-se *variacionalment*. En particular, pot derivar-se minimitzant el valor mitjà de l'energia, aquest valor mitjà calculat amb una funció aproximada tipus determinant de Slater.

En efecte, reescrivim l'equació (4.27) del capítol 4, que representa el valor mitjà de l'energia de l'àtom d'heli calculat amb una funció aproximada tipus determinant de Slater d'espínorbital:

$$\begin{aligned}
 \xi = \langle E \rangle &= \langle \phi_1(\tau_1) | \hat{h}(r_1) | \phi_1(\tau_1) \rangle \\
 &+ \langle \phi_2(\tau_2) | \hat{h}(r_2) | \phi_2(\tau_2) \rangle \\
 &+ \langle \phi_1(\tau_1) \phi_2(\tau_2) | \hat{V}(r_1, r_2) | \phi_1(\tau_1) \phi_2(\tau_2) \rangle \\
 &- \langle \phi_1(\tau_1) \phi_2(\tau_2) | \hat{V}(r_1, r_2) | \phi_2(\tau_1) \phi_1(\tau_2) \rangle
 \end{aligned}
 \tag{5.23}$$

Imaginem que  $(\phi_1, \phi_2)$  són els espínorbitals ortonormals que minimitzen  $\langle E \rangle$ . Aleshores, qualsevol canvi infinitesimal  $\delta\xi$  per canvi d'un espínorbital ha de comportar  $\delta\xi = 0$ . L'única restricció que hem d'imposar (atesa la hipòtesi ímplicita d'ortonormalització) és que el canvi de l'espínorbital siga tal que garantisca l'ortonormalitat de la funció d'ona polieletrònica.



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  $\phi_2$  queda fix.

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

$$\delta\phi_1^* = \eta\phi_r^* \quad (5.24)$$

on  $\phi_r$  és un espinorbital ortogonal a  $\phi_1$  i  $\phi_2$ , i on  $\eta$  és un infinitèsim. Deixem com exercici per al lector que comprove 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 (5.24) a (5.23) tenim que:

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

És a dir, el parèntesi quadrat val zero. Amb les equacions (4.28) i (4.29) del capítol 4, podem reescriure (5.25) de la forma:

$$\langle \phi_r | [\hat{h} + \hat{J}_2 - \hat{K}_2] | \phi_1 \rangle = 0 \quad (5.26)$$

Finalment, la identitat (4.36) i l'equació (4.37) del capítol 4 permeten escriure:

$$\langle \phi_r | [\hat{h} + \hat{J}_1 + \hat{J}_2 - \hat{K}_1 - \hat{K}_2] | \phi_1 \rangle = \langle \phi_r | \hat{F} | \phi_1 \rangle = 0 \quad (5.27)$$

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 (5.27) però substituint  $\phi_1$  per  $\phi_2$ . Aleshores, l'aplicació del principi variacional mena el següent resultat general:

$$\langle \phi_r | \hat{F} | \phi_i \rangle = 0 \quad (5.28)$$

on  $\phi_i$  representa un espinorbital que forma part del determinant de Slater que aproxima la funció d'ona (espinorbital *ocupat*) i  $\phi_r$  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 (5.28) vol dir que la matriu de Fock queda bloquejada:

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

Com que els espinorbitals  $\phi_r$  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 polielec-trònica) que els conté *tots*.

Aleshores la condició (5.28) 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):

$$\hat{F} \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad \forall i. \quad (5.29)$$

### Exercicis

1. Anomenem  $(\phi_1, \phi_2)$  i  $(\psi_1, \psi_2)$  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  $\pm 1$ . 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 conproveu que els determinants de Slater constituïts 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).

### 5.3.2 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[5] 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  $\pi$  d'una molècula insaturada. Cada electró  $\pi$  es mou per l'entorn molecular i el seu comportament és determinat per un operador hamiltonià monoelèctronic efectiu  $\hat{h}^{eff}$ <sup>7</sup>. 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 monoelèctroniques. Aquest espai està generat per un conjunt de funcions ortogonals, tantes com nuclis pesants<sup>8</sup> 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  $\alpha$  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  $j$  ( $\beta$  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

---

<sup>7</sup>Val la pena remarcar la semblança entre els fonaments físics d'aquest mètode i els del mètode de Hartree.

<sup>8</sup>Entenem per àtom pesant, qualsevol àtom excepte el d'hidrogen.

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  $\pi$ -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,  $CH_2 = CH_2$ . Escrivim en primer lloc els elements de matriu de  $\hat{h}^{eff}$ :  $h_{11} = h_{22} = \alpha$ ,  $h_{12} = h_{21} = \beta$ . Hem de diagonalitzar, doncs, la matriu  $\begin{bmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \alpha \end{bmatrix}$ . En altres paraules, hem de resoldre l'equació de valors propis de  $\mathbf{h}$ :

$$\mathbf{h}\mathbf{C} = \xi\mathbf{C} \quad (5.30)$$

Noteu que en (5.30) no incloem la mètrica  $\mathbf{S}$  perquè el mètode Hückel assumeix l'ortonormalitat dels orbitals de base.

Resoldre (5.30) vol dir igualar a zero el determinant:

$$\begin{bmatrix} \alpha - \xi & \beta \\ \beta & \alpha - \xi \end{bmatrix} = 0 \quad (5.31)$$

Des de (5.31), 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 (5.30) 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 buit<sup>9</sup>. L'energia  $\pi$ -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

---

<sup>9</sup>Cal dir que els paràmetres  $\alpha$  i  $\beta$  són negatius.

### 5.3.3 Càlcul DCI de l'estat fonamental de l'àtom d'heli

A la darrera subsecció del capítol 4 hem escrit l'orbital  $1s$  de l'àtom d'heli com una combinació de dos funcions,  $\chi_1$  i  $\chi_2$  (on  $\chi_i = (\frac{z_i^3}{\pi})^{1/2} \exp(-z_i r)$ ), i assumit que la funció d'ona del sistema polieletrònic àtom d'heli és de la forma  $\Psi(r_1, r_2) = 1s(r_1)1s(r_2)$ . En aquesta funció d'ona els dos electrons estan assignats al (*ocupen el*) mateix orbital. Aleshores, hem trobat els coeficients autoconsistents de la combinació lineal que defineix l'orbital  $1s$  com una combinació lineal de la base bidimensional formada per les dues funcions  $\chi_i$ . Tot i que  $\Psi(r_1, r_2) = 1s(r_1)1s(r_2)$  no és una funció d'ona exacta (no és funció pròpia de l'operador hamiltonià de l'àtom l'heli) proporciona uns resultats acceptables. Sempre podem, però, amillarar una funció aproximada amb l'ajut del mètode variacional. Això és el que anem a fer tot seguit. En particular, realitzarem allò que s'anomena un càlcul d'iteració de configuracions amb doble excitacions (DCI). Aquest mètode (DCI) és molt utilitzat en química quàntica quan es volen obtenir bones funcions d'ona i energies de molècules de dimensió *moderada* amb un cost computacional *encara* no prohibitiu.

Bàsicament la funció DCI afegeix a la funció monoconfiguracional SCF aquelles configuracions que poden obtenirse promocionant simultàniament dos electrons a orbitals excitats. El mètode DCI ens proporciona els coeficients variacionals de l'esmentada combinació de funcions polieletròniques

Tornem sobre el càlcul Hatree-Roothaan realitzat al capítol 4. Partíem d'un parell de funcions de *base*  $\chi_1$  i  $\chi_2$ . Amb aquesta base bidimensional tan sols podem formar dos orbitals ortonormals. El mètode autoconsistent Hatree-Roothaan ens havia proporcionat els coeficients de la combinació lineal de l'orbital  $1s$  *ocupat* en termes de la base orbital ( $\chi_1, \chi_2$ ). La condició d'ortonormalitat ens pot proporcionar els coeficients de l'orbital excitat  $1s'$  *vacant*.

$$\langle 1s|1s' \rangle = \langle (c_1\chi_1 + c_2\chi_2)|(c_1^{ex}\chi_1 + c_2^{ex}\chi_1) \rangle = 0 \quad (5.32)$$

$$\langle 1s'|1s' \rangle = \langle (c_1^{ex}\chi_1 + c_2^{ex}\chi_2)|(c_1^{ex}\chi_1 + c_2^{ex}\chi_1) \rangle = 1 \quad (5.33)$$

efectuant les integracions, i anomenant  $S$  al solapament  $\langle \chi_1|\chi_2 \rangle$ , tenim:

$$0 = c_1c_1^{ex} + c_2c_2^{ex} + (c_1c_2^{ex} + c_2c_1^{ex})S \quad (5.34)$$

$$1 = (c_1^{ex})^2 + (c_2^{ex})^2 + 2c_1^{ex}c_2^{ex}S \quad (5.35)$$

Els coeficients autoconsistents,  $c_1$  i  $c_2$ , de l'orbital *ocupat* determinen<sup>10</sup> els coeficients  $c_1^{ex}$  i  $c_2^{ex}$  de l'orbital *vacant*. Aquest càlcul ocupa unes poques línies d'un full de càlcul:

orbital ocupat		orbital excitat	
		$c_1^{ex}/c_2^{ex}$	-0,8930657
$c_1$	0,84085235	$c_1^{ex}$	1,82363224
$c_2$	0,18388165	$c_2^{ex}$	-1,6286234

Una volta tenim els orbitals *ocupats* i *vacants* cal construir totes les configuracions diexcitades possibles. En aquest cas sols hi ha un orbital ple i un orbital buit. Sols hi ha una possible diexcitació  $1s^2 \rightarrow 1s'^2$ . La funció d'ona DCI s'escriurà, doncs,

$$\Phi_{(-)}(r_1, r_2) = COE_{(-)}^{(0)} \Psi_0(r_1, r_2) + COE_{(-)}^{(1)} \Psi_1(r_1, r_2) \quad (5.36)$$

on  $COE_{(-)}^{(i)}$  són els coeficients de la combinació lineal  $i$ ,

$$\Psi_0(r_1, r_2) = s(r_1)1s(r_2)$$

$$\Psi_1(r_1, r_2) = 1s'(r_1)1s'(r_2).$$

L'aplicació del mètode variacional DCI consisteix a construir la matriu DCI, els elements de la qual són  $H_{ij} = \langle \Psi_i | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_j \rangle$ , on  $\hat{\mathcal{H}}$  representa l'hamiltonià de l'àtom d'heli.

Cal substituir ara  $\Psi_i(r_1, r_2)$  pel producte d'orbitals. Escriure aquests com a combinació lineal de la base  $(\chi_1, \chi_2)$  i efectuar les integracions pertinents. Les fórmules que resulten són:

$$\begin{aligned} H_{11} &= \langle 1s(1)1s(2) | (h(1) + h(2) + \frac{1}{r_{12}}) | 1s(1)1s(2) \rangle \\ &= \sum_{pq} c_p c_q (2h_{pq} + \sum_{rs} c_r c_s \langle \chi_p(1)\chi_r(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_s(2)\chi_q(1) \rangle) \\ &= \sum_{pq} 2c_p c_q h_{pq} + \sum_{pqrs} c_p c_q c_r c_s X_{pqrs} \end{aligned} \quad (5.37)$$

<sup>10</sup>Els orbitals *vacants* s'obtenen, en general, a partir del mateix càlcul Hatree-Roothann.

$$\begin{aligned}
H_{22} &= \langle 1s'(1)1s'(2) | (h(1) + h(2) + \frac{1}{r_{12}}) | 1s'(1)1s'(2) \rangle \\
&= \sum_{pq} c_p^{ex} c_q^{ex} (2h_{pq} + \sum_{rs} c_r^{ex} c_s^{ex} \langle \chi_p(1)\chi_r(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_s(2)\chi_q(1) \rangle) \\
&= \sum_{pq} 2c_p^{ex} c_q^{ex} h_{pq} + \sum_{pqrs} c_p^{ex} c_q^{ex} c_r^{ex} c_s^{ex} X_{pqrs} \quad (5.38)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
H_{12} &= \langle 1s(1)1s(2) | (h(1) + h(2) + \frac{1}{r_{12}}) | 1s'(1)1s'(2) \rangle \\
&= \sum_{pqrs} c_p c_q^{ex} c_r c_s^{ex} X_{pqrs} \quad (5.39)
\end{aligned}$$

La matriu a diagonalitzar és:

$$\begin{bmatrix} H_{11} - E & H_{12} \\ H_{12} & H_{22} - E \end{bmatrix} \begin{bmatrix} COE_E^{(0)} \\ COE_E^{(1)} \end{bmatrix} = 0 \quad (5.40)$$

Igualant el determinant a zero, obtenim l'energia:

$$E_{(\pm)} = \frac{(H_{11} + H_{22})}{2} \pm \frac{\sqrt{(H_{11} + H_{22})^2 - 4(H_{11}H_{22} - H_{12}^2)}}{2} \quad (5.41)$$

Finalment, substituint  $E_{(-)}$  en (5.40), obtenim:

$$b = \frac{COE_{(-)}^{(1)}}{COE_{(-)}^{(0)}} = \frac{E - H_{11}}{H_{12}} \quad (5.42)$$

que amb la condició de normalització ens proporciona els coeficients:

$$COE_{(-)}^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{b^2 + 1}} \quad ; \quad COE_{(-)}^{(1)} = \frac{b}{\sqrt{b^2 + 1}} \quad (5.43)$$

El full de càlcul següent resumeix totes aquestes operacions numèriques. Cal fer notar, com a fet interessant, el petit amillorament aconseguit. Cosa que posa de manifest la *bondat* habitual dels resultats SCF.

CÀLCUL DCI DE L'ESTAT FONAMENTAL DE L'ÀTOM D'HELI			
p q	$c_p c_q h_{pq}(11)$	$c_p^{e_x} c_q^{e_x} h_{pq}(22)$	
1 1	-1,3071267	-6,1482669	
1 2	-0,2912253	5,59408241	
2 1	-0,2912253	5,59408241	
2 2	-0,0539309	-4,2306008	
SUMA	-1,9435081	0,80929712	
p q r s	$c_p c_q c_r c_s X_{pqrs}(11)$	$c_p^{e_x} c_q^{e_x} c_r^{e_x} c_s^{e_x} X_{pqrs}(22)$	$c_p c_q^{e_x} c_r c_s^{e_x} X_{pqrs}(12)$
1 1 1 1	0,45303003	10,0229846	2,1308949
1 1 1 2	0,09883478	-8,9298594	-1,8984956
1 1 2 1	0,09883478	-8,9298594	0,46488423
1 2 1 1	0,09883478	-8,9298594	-1,8984956
2 1 1 1	0,09883478	-8,9298594	0,46488423
1 1 2 2	0,02824511	10,4218017	-0,542554
1 2 1 2	0,02282433	8,42165795	1,79045151
1 2 2 1	0,02282433	8,42165795	-0,4384275
2 1 1 2	0,02282433	8,42165795	-0,4384275
2 1 2 1	0,02282433	8,42165795	0,10735766
2 2 1 1	0,02824511	10,4218017	-0,542554
1 2 2 2	0,00677893	-10,214697	0,53177227
2 1 2 2	0,00677893	-10,214697	-0,130215
2 2 1 2	0,00677893	-10,214697	0,53177227
2 2 2 1	0,00677893	-10,214697	-0,130215
2 2 2 2	0,0020722	12,7514844	0,16255344
SUMA	1,02534458	0,72647843	0,16518636
	$H_{DCI}(11)$	-2,8616719	
	$H_{DCI}(12)$	0,16518636	
	$H_{DCI}(21)$	0,16518636	
	$H_{DCI}(22)$	2,34507267	
	$E_{(+)}$	2,35030802	
	$E_{(-)}$	-2,8669069	
	$\frac{E_{(-)} - H_{11}}{H_{12}}$	-0,0316936	
	$COE_{(-)}^{(0)}$	0,99949814	
	$COE_{(-)}^{(1)}$	-0,0316777	



## 5.4 Teoria de pertorbacions independents del temps

### 5.4.1 Cas no degenerat

Suposem un hamiltonià  $\hat{\mathcal{H}}$  expressable en la forma  $\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}^o + \hat{\mathcal{H}}'$ , on  $\hat{\mathcal{H}}^o$  és un hamiltonià del qual coneixem les funcions pròpies  $\{\Psi_n^o\}$  i els valors propis  $\{E_n^o\}$ , i  $\hat{\mathcal{H}}'$  és l'anomenat operador de pertorbació, el qual assumim petit en comparació amb  $\hat{\mathcal{H}}^o$  ( $\langle \hat{\mathcal{H}}^o \rangle \gg \langle \hat{\mathcal{H}}' \rangle$ ). La present subsecció està dedicada a l'obtenció de les solucions estacionàries  $\Psi_n$  i  $E_n$  de  $\hat{\mathcal{H}}$  a partir de resultats  $\Psi_n^o$  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  $\lambda$ :

$$\hat{\mathcal{H}}(\lambda) = \hat{\mathcal{H}}_o + \lambda \hat{\mathcal{H}}' \quad (5.44)$$

El paràmetre  $\lambda$  ens permet realitzar una transició contínua des del sistema no pertorbat  $\hat{\mathcal{H}}(\lambda = 0) = \hat{\mathcal{H}}_o$  fins al sistema pertorbat  $\hat{\mathcal{H}}(\lambda = 1) = \hat{\mathcal{H}}_o + \hat{\mathcal{H}}'$ .

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

$$(\hat{\mathcal{H}}_o + \lambda \hat{\mathcal{H}}') \Psi(\lambda) = E(\lambda) \Psi(\lambda) \quad (5.45)$$

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

$$E_n(\lambda) = E_n(\lambda = 0) + \left( \frac{\partial E_n}{\partial \lambda} \right) \lambda + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 E_n}{\partial \lambda^2} \right) \lambda^2 + \dots \quad (5.46)$$

$$\Psi_n(\lambda) = \Psi_n(\lambda = 0) + \left( \frac{\partial \Psi_n}{\partial \lambda} \right) \lambda + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \Psi_n}{\partial \lambda^2} \right) \lambda^2 + \dots \quad (5.47)$$

Reescrivim (5.46) i (5.47) amb una nova notació:

$$E_n(\lambda) = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \quad (5.48)$$

$$\Psi_n(\lambda) = \Psi_n^{(0)} + \lambda \Psi_n^{(1)} + \lambda^2 \Psi_n^{(2)} + \dots \quad (5.49)$$

Substituïm (5.48) i (5.49) en (5.45). Agrupem els termes que tenen la mateixa potència en  $\lambda$  (traiem  $\lambda^p$  factor comú) i els iguaem 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  $\lambda$  és arbitrari, cal que cada terme que multiplique  $\lambda^p$  ha d'ésser individualment igual a zero. De la potència zero,  $\lambda^0$ , retrobem l'equació de valors propis del sistema no pertorbat:

$$\hat{\mathcal{H}}_o \Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \Psi_n^{(0)} \quad (5.51)$$

Considerem el terme  $\lambda^1$ :

$$\hat{\mathcal{H}}_o \Psi_n^{(1)} - E_n^{(0)} \Psi_n^{(1)} = E_n^{(1)} \Psi_n^{(0)} - \hat{\mathcal{H}}' \Psi_n^{(0)} \quad (5.52)$$

Sempre podem assumir que  $\Psi_n^{(1)}$  és ortogonal a  $\Psi_n^{(0)}$  per què?<sup>11</sup>. Multipliquem (5.52) per  $\Psi_n^{(0)*}$  i integrem a tot l'espai:

$$\langle \Psi_n^{(0)} | (\hat{\mathcal{H}}_o - E_n^{(0)}) | \Psi_n^{(1)} \rangle = \langle \Psi_n^{(0)} | (E_n^{(1)} - \hat{\mathcal{H}}') | \Psi_n^{(0)} \rangle \quad (5.53)$$

Com  $\hat{\mathcal{H}}_o$  és hermític, i amb el concurs de (5.51), concloem que el membre esquerre de (5.53) és zero, amb la qual cosa, l'energia de primer ordre es calcula de la forma:

$$E_n^{(1)} = \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{\mathcal{H}}' | \Psi_n^{(0)} \rangle \quad (5.54)$$

Tornem a (5.52) i multipliquem per  $\Psi_m^{(0)*}$  i integrem a tot l'espai:

$$\langle \Psi_m^{(0)} | (\hat{\mathcal{H}}_o - E_n^{(0)}) | \Psi_n^{(1)} \rangle = \langle \Psi_m^{(0)} | (E_n^{(1)} - \hat{\mathcal{H}}') | \Psi_n^{(0)} \rangle \quad (5.55)$$

L'hermiticitat de  $\hat{\mathcal{H}}_o$ , l'ortogonalitat entre  $\Psi_n^{(0)}$  i  $\Psi_m^{(0)}$  i l'equació (5.51) permeten escriure:

$$(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) \langle \Psi_m^{(0)} | \Psi_n^{(1)} \rangle = - \langle \Psi_m^{(0)} | \hat{\mathcal{H}}' | \Psi_n^{(0)} \rangle \quad (5.56)$$

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

$$\Psi_n^{(1)} = \sum_{k \neq n} c_k^{(1)} \Psi_k^{(0)} \quad (5.57)$$

i la substituïm en (5.56), obtenim els coeficients de l'expansió:

$$c_m^{(1)} = - \frac{\langle \Psi_m^{(0)} | \hat{\mathcal{H}}' | \Psi_n^{(0)} \rangle}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})} \quad (5.58)$$

<sup>11</sup>Imaginem 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 (5.51) 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  $\Psi_n^{(0)}$ .

per la qual cosa,

$$\Psi_n^{(1)} = - \sum_{m \neq n} \frac{\langle \Psi_m^{(0)} | \hat{\mathcal{H}}' | \Psi_n^{(0)} \rangle}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})} \Psi_m^{(0)}. \quad (5.59)$$

Considerem el terme  $\lambda^2$ :

$$(\hat{\mathcal{H}}_o - E_n^{(0)}) \Psi_n^{(2)} = E_n^{(2)} \Psi_n^{(0)} + (E_n^{(1)} - \hat{\mathcal{H}}') \Psi_n^{(1)} \quad (5.60)$$

Sempre podem assumir que  $\Psi_n^{(2)}$  és ortogonal a  $\Psi_n^{(0)}$  i a  $\Psi_n^{(1)}$  per què?<sup>12</sup> Multipliquem (5.60) per  $\Psi_n^{(0)*}$  i integrem a tot l'espai:

$$\langle \Psi_n^{(0)} | (\hat{\mathcal{H}}_o - E_n^{(0)}) | \Psi_n^{(2)} \rangle = E_n^{(2)} \langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_n^{(0)} \rangle + \langle \Psi_n^{(0)} | (E_n^{(1)} - \hat{\mathcal{H}}') | \Psi_n^{(1)} \rangle \quad (5.61)$$

L'hermiticitat de  $\hat{\mathcal{H}}_o$  i l'equació (5.51) asseguren la nul·litat del terme de l'esquerra de (5.61). El concurs de (5.59) i l'ortogonalitat de  $\Psi_n^{(0)}$  i  $\Psi_n^{(1)}$ , permeten finalment escriure:

$$E_n^{(2)} = - \sum_{m \neq n} \frac{\langle \Psi_m^{(0)} | \hat{\mathcal{H}}' | \Psi_n^{(0)} \rangle \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{\mathcal{H}}' | \Psi_m^{(0)} \rangle}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})} \quad (5.62)$$

que representa el segon ordre de pertorbació, etc.

### 5.4.2 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:

$$\Psi_n^0 = \sum_{k=1}^K c_{nk}^{(0)} \Phi_{nk}^{(0)} \quad (5.63)$$

a la funció d'ordre zero a la qual tendeix  $\Psi_n$  en minvar la pertorbació fins un valor zero, tenim que, d'acord amb l'equació (5.52), dóna lloc, amb (5.63), a:

$$\hat{\mathcal{H}}_o \Psi_n^{(1)} - E_n^{(0)} \Psi_n^{(1)} = E_n^{(1)} \sum_{k=1}^K c_{nk}^{(0)} \Phi_{nk}^{(0)} - \hat{\mathcal{H}}' \sum_{k=1}^K c_{nk}^{(0)} \Phi_{nk}^{(0)} \quad (5.64)$$

<sup>12</sup>Imaginem que no ho siga, aleshores  $\Psi_n^{(2)} = \xi \Psi_n^{(0)} + \eta \Psi_n^{(1)} + \tilde{\Psi}_n^{(2)}$ . L'equació (5.51) ens permet comprovar que  $(\hat{\mathcal{H}}_o - E_n^{(0)}) \xi \Psi_n^{(0)} = 0$ . El caràcter hermitic 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  $E_n^{(2)}$ .

Multiplicant per  $\Phi_{nj}^{(0)*}$  i integrant, tenim que, amb (5.51) i l'ortogonalitat entre  $\Psi_n^{(0)}$  i  $\Psi_n^{(1)}$ , el terme esquerre de (5.64) s'anul·la. Obtenim que:

$$\sum_{k=1}^K \langle \Phi_{nj}^{(0)} | (\hat{\mathcal{H}}' - E_n^{(1)}) | \Phi_{nk}^{(0)} \rangle c_{nk}^{(0)} = 0 \quad , \quad j = 1, 2, \dots, K \quad (5.65)$$

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 (5.65), podem escriure que:

$$\sum_{k=1}^K (\hat{H}'_{jk} - \delta_{jk} E_n^{(1)}) c_{nk}^{(0)} = 0 \quad , \quad j = 1, 2, \dots, K \quad (5.66)$$

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

$$\det | \hat{H}'_{jk} - \delta_{jk} E_n^{(1)} | = 0 \quad (5.67)$$

Les pertorbacions de primer ordre són precisament les solucions de (5.67). Amb les solucions de (5.67) podem tornar a (5.66) 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 (5.64) per a obtenir  $\Psi_n^{(1)}$ . En una etapa posterior, l'equació (5.60) ens permetria obtenir les correccions de segon ordre, etc.

## 5.5 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 puguen 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.

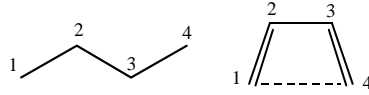
1. El terme d'interacció espín-orbital per a l'àtom d'hidrogen és  $\hat{\mathcal{H}}_{S,O} = \zeta(r) \hat{L} \cdot \hat{S}$ , on  $\zeta(r) = \frac{1}{2c^2} \frac{1}{r} \left( \frac{\partial V}{\partial r} \right) = \frac{1}{2c^2} \frac{1}{r^3}$ . Obteniu l'equació de l'energia

en termes dels nombres quàntics  $j, \ell, s$ . (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  $\eta(n, \ell) = \langle n, \ell | \zeta(r) | n, \ell \rangle$ .

### 5.5.1 Exemple de pertorbacions no degenerades de primer ordre

- 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  $\mathbf{H}_0$  i  $\mathbf{H}'$  per al butadiè, expressades en base atòmica, són:

$$\mathbf{H}_0 = \begin{bmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha \end{bmatrix} ; \quad \mathbf{H}' = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & \beta' \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ \beta' & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

La diagonalització de  $\mathbf{H}_0$  ens proporciona els següents autovalors i autovectors d'ordre zero (comproveu-ho),

$$\mathbf{C}_1^{(0)} = \begin{bmatrix} 0.3718 \\ 0.6015 \\ 0.6015 \\ 0.3718 \end{bmatrix} \quad \mathbf{C}_2^{(0)} = \begin{bmatrix} 0.6015 \\ 0.3718 \\ -0.3718 \\ -0.6015 \end{bmatrix} \quad \mathbf{C}_3^{(0)} = \begin{bmatrix} 0.6015 \\ -0.3718 \\ -0.3718 \\ 0.6015 \end{bmatrix} \quad \mathbf{C}_4^{(0)} = \begin{bmatrix} 0.3718 \\ -0.6015 \\ 0.6015 \\ -0.3718 \end{bmatrix}$$

$$\epsilon_1^{(0)} = \alpha + 1.618\beta \quad \epsilon_2^{(0)} = \alpha + 0.618\beta \quad \epsilon_3^{(0)} = \alpha - 0.618\beta \quad \epsilon_4^{(0)} = \alpha - 1.618\beta$$

Els elements  $\tilde{H}'_{ii}$  de pertorbació entre estats d'ordre zero  $\mathbf{C}_i^{(0)}$  seran:

$$\begin{aligned} \tilde{H}'_{ii} &= \langle \Psi_i | \hat{H}' | \Psi_i \rangle = \langle \sum_k (\mathbf{C}_i^{(0)})_k \chi_k | \hat{H}' | \sum_l (\mathbf{C}_i^{(0)})_l \chi_l \rangle \\ &= \sum_{kl} (\mathbf{C}_i^{(0)})_k \langle \chi_k | \hat{H}' | \chi_l \rangle (\mathbf{C}_i^{(0)})_l = \sum_{kl} (\mathbf{C}_i^{(0)})_k \mathbf{H}'_{kl} (\mathbf{C}_i^{(0)})_l \\ &= \mathbf{C}_i^{(0)\dagger} \mathbf{H}' \mathbf{C}_i^{(0)}. \end{aligned}$$

De seguida veiem que:

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

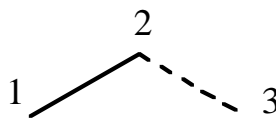
Per la qual cosa tenim que

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

L'energia  $\pi$  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  $\theta = \pi$ .

### 5.5.2 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:

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

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.

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

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

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

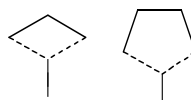
$$\epsilon_1^{(2)} = - \frac{\beta^2/2}{\alpha - (\alpha + \beta)} = \frac{\beta}{2}$$

$$\epsilon_2^{(2)} = - \frac{\beta^2/2}{\alpha - (\alpha - \beta)} = -\frac{\beta}{2}$$

$$\epsilon_3^{(2)} = - \frac{\beta^2/2}{(\alpha + \beta) - \alpha} - \frac{\beta^2/2}{(\alpha - \beta) - \alpha} = 0$$

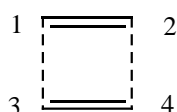
Aleshores,  $\epsilon_1 = \alpha + (3/2)\beta$ ,  $\epsilon_2 = \alpha - (3/2)\beta$  i  $\epsilon_3 = \alpha$ . Les solucions exactes de l'al·lil són (comproveu-ho),  $\epsilon_1 = \alpha + \sqrt{2}\beta$ ,  $\epsilon_2 = \alpha - \sqrt{2}\beta$  i  $\epsilon_3 = \alpha$ . Noteu que  $\sqrt{2} \approx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

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



### 5.5.3 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:

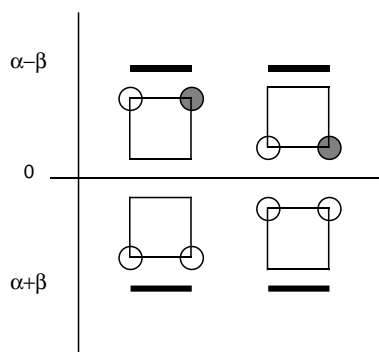
$$\mathbf{C}_1^{(0)} = 1/\sqrt{2} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad \mathbf{C}_2^{(0)} = 1/\sqrt{2} \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad \mathbf{C}_3^{(0)} = 1/\sqrt{2} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} \quad \mathbf{C}_4^{(0)} = 1/\sqrt{2} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ -1 \end{bmatrix}$$

$$\epsilon_1^{(0)} = \alpha + \beta \quad \epsilon_2^{(0)} = \alpha - \beta \quad \epsilon_3^{(0)} = \alpha + \beta \quad \epsilon_4^{(0)} = \alpha - \beta$$

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:

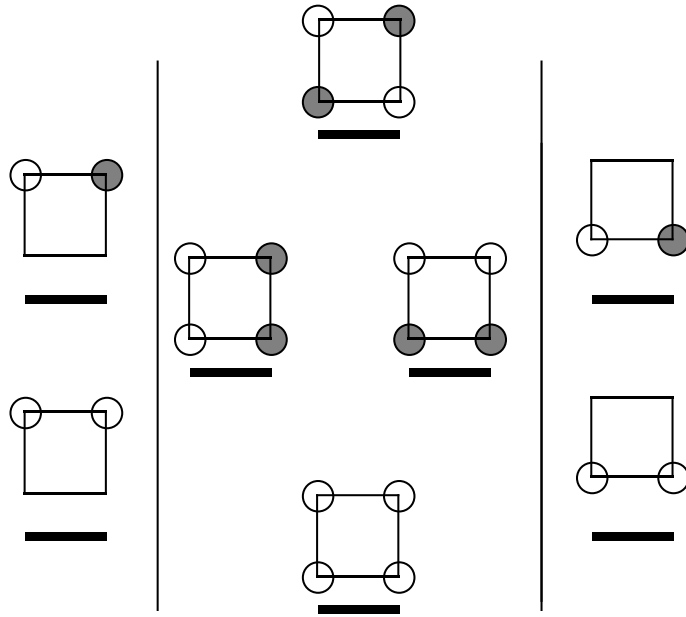
$$\begin{vmatrix} -\epsilon^{(1)} & \beta \\ \beta & -\epsilon^{(1)} \end{vmatrix} = 0 \quad \rightarrow \quad \epsilon_{\pm}^{(1)} = \pm\beta ; \quad W_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ \pm 1 \end{bmatrix}$$

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:

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

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

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.



## 5.6 Teoria pertorbacional dependent del temps

En química podem afirmar que pràcticament totes les pertorbacions depenen del temps, fins i tot aquelles que semblen estacionàries. I açò succeeix perquè pràcticament sempre cal *engegar* les pertorbacions. Per exemple, quan tractem pertorbacionalment l'efecte Stark, assumim, com ordre zero, l'hamiltonià de l'àtom d'hidrogen (electró en un camp potencial central). En un instant determinat, *engeguem* un camp elèctric constant en la direcció  $z$ . El potencial estacionari camp-dipol,  $V = -\mu_z E$ , es considera com la pertorbació. Aleshores apliquem la teoria de pertorbacions independents del temps i ...

funciona! Funciona malgrat que  $V(t \leq t_0) = 0$ ,  $V(t \geq t_0) = -\mu_z E$ , és a dir, malgrat que  $V$  depèn del temps. El motiu és que la resposta del sistema a la perturbació aplicada és tan ràpida que per a tots els efectes pràctics, el sistema *oblida* que va estar mai no pertorbat. S'acomoda en els nous autovectors pertorbats com si mai hagués hagut un *engegament* de la perturbació.

De vegades, la utilització de la teoria de perturbacions és purament formal. Vull dir, sense que hi haja cap procés físic real: hi ha una equació diferencial que no sabem resoldre i un altra, semblant, que sí que sabem resoldre-la. Aproximem les solucions de la primera amb les de la segona pertorbada. No hi ha per què imaginar, doncs, cap procés *d'engegament* de cap potencial pertorbatu.

Tanmateix, cal afegir que si realment volem comprendre com els sistemes responen a perturbacions, cal incloure la variable temps. Però el motiu més important que justifica la teoria de perturbacions dependent del temps és que hi ha perturbacions que *una volta engegades* no són constants. L'exemple paradigmàtic és una molècula exposada a una radiació electromagnètica. La molècula experimenta un camp oscil·lant mentre és il·luminada. En aquest cas la teoria de perturbacions estacionàries és totalment inadequada. I aquest no és qualsevol cas: tota l'espectroscòpia no és sinó diverses manifestacions d'aquesta interacció radiació-matèria.

Imaginem un sistema, definit per  $\hat{H}_0$ , en un estat estacionari  $\Psi_0(x, t) = \Psi_0(x) e^{-iE_0 t/\hbar}$ . Imaginem una perturbació  $\hat{H}'(t)$ . L'hamiltoniana total serà:  $\hat{H}_0 + \hat{H}'$ . De la mateixa manera que en el cas de perturbacions estacionàries, serà convenient introduir un paràmetre  $\lambda$  que permeti el trànsit continu des de l'absència a la presència plena de perturbació<sup>13</sup>:

$$\hat{H}(\lambda) = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}' \quad (5.68)$$

La presència de  $(\lambda \hat{H}')$  ocasiona una mescla d'estats estacionaris, de manera que:

$$\Psi_\lambda(x, t) = \sum_k c_k^\lambda(t) \Psi_k(x, t) \quad (5.69)$$

Podem desenvolupar  $c_k^\lambda$  en sèrie de potències (Taylor) en  $\lambda$ :

$$c_k^\lambda = c_k^{(0)} + \lambda c_k^{(1)} + \lambda^2 c_k^{(2)} + \dots \quad (5.70)$$

<sup>13</sup>Noteu que  $\hat{H}(\lambda = 0) = \hat{H}_0$  i que  $\hat{H}(\lambda = 1) = \hat{H}$ .

Substituïm (5.69) en l'equació de Schrödinger:

$$(\hat{\mathcal{H}}_o + \lambda \hat{\mathcal{H}}') \sum_k c_k^\lambda(t) \Psi_k(x, t) = i\hbar \sum_k \frac{\partial}{\partial t} [c_k^\lambda(t) \Psi_k(x, t)] \quad (5.71)$$

Tenint en compte que els estats estacionaris són solució de:

$$\hat{\mathcal{H}}_o \Psi_k(x, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi_k(x, t)}{\partial t}, \quad (5.72)$$

substituïnt (5.72) en (5.71), a continuació multiplicant per  $\Psi_l^*(x, t)$  i integrant sobre les coordenades espacials obtenim<sup>14</sup>:

$$\sum_k \lambda c_k(t) H'_{lk} = i\hbar \frac{dc_l^\lambda(t)}{dt} \quad (5.73)$$

on,  $H'_{lk} = \int \Psi_l^*(x, t) \mathcal{H}' \Psi_k(x, t) dx$ .

Substituïm (5.70) en (5.73) i reagrupem els termes per potències de  $\lambda$ , igualant-ho tot a zero. El caràcter arbitrari de  $\lambda$  fa que, en paral·lelisme perfecte amb la teoria de pertorbacions estacionàries, cada factor que multiplica una potència  $\lambda^p$  és idènticament zero. Tenim que:

$$\lambda^0 \rightarrow i\hbar \frac{dc_l^{(0)}}{dt} = 0 \quad (5.74)$$

$$\lambda^1 \rightarrow i\hbar \frac{dc_l^{(1)}}{dt} = \sum_k \lambda c_k^{(0)}(t) H'_{kl} \quad (5.75)$$

...

L'equació (5.74) no ens diu res de nou:  $c_l^{(0)} = \text{constant}$ . En particular, si el nostre sistema estava en un estat  $\Psi_0(x, t)$  tenim que  $c_0^{(0)} = 1$ ,  $c_l^{(0)} = 0$  (amb  $l \neq 0$ ).

L'equació (5.75) en proporciona correcció provinent de la pertorbació de primer ordre. Substituïm els valors coneguts de  $c_l^{(0)}$  en (5.75):

$$i\hbar \frac{dc_l^{(1)}}{dt} = H'_{l0} \rightarrow c_l^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t H'_{l0} dt \quad (5.76)$$

<sup>14</sup>Recordau que  $\langle \Psi_k | \Psi_l \rangle = \delta_{kl}$ .

De manera semblant abordariem els ordres superiors de perturbació.

A l'hora d'aplicar (5.76) (així com les fórmules per a ordres superiors de perturbació) trobem dos casos:

- $\hat{\mathcal{H}}'(t)$  és variable en el temps. Aquest cas no el tractem ací perquè és el típic cas d'interacció radiació-matèria. Fer qualsevol cosa més en aquesta direcció seria entrar en espectroscòpia, per a l'estudi de la qual teniu una altra assignatura obligatòria completa en el pla d'estudis.
- $\hat{\mathcal{H}}'(t)$  és independent del temps. En aquest cas, només cal mirar l'equació (5.76) per a adonar-nos que la perturbació precipita el sistema en un estat no estacionari. Però en lloc de fer consideracions de tipus generals, estudiarem un exemple senzill.

Imaginem que tenim una partícula confinada i que, en un instant  $t = 0$ , determinem que la seua posició està localitzada a l'esquerra de la caixa on la partícula està confinada (diguem-ne, entre  $x = 0$  i  $x = L/2$ ). El nostre coneixement que la partícula està localitzada a l'esquerra de la caixa per a  $t = 0$ , implica necessàriament que el seu estat és *no* estacionari<sup>15</sup>. Considerarem una combinació lineal d'estats estacionaris senzilla que aproxime el nostre estat no estacionari, caracteritzat per una probabilitat nul·la de trobar la partícula a la dreta de la caixa. Una combinació dels dos primers estats estacionaris al 50% és una bona aproximació a l'estat estacionari del qual estem parlant. En efecte, per a  $t = 0$ ,  $\Psi_0 = 1/\sqrt{L} (\sin \pi \frac{x}{L} + \sin 2\pi \frac{x}{L})$ . La representació de  $\Psi_0(t = 0)$  enfront de  $x$  (vegeu la figura adjunta) ens dóna una probabilitat molt petita que la partícula estiga a la dreta.

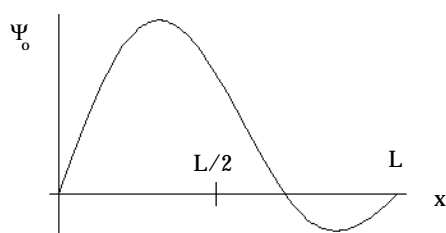


Figura 5.2: Representació de  $\Psi_0(t = 0)$  enfront de  $x$ .

<sup>15</sup>En qualsevol estat estacionari de la partícula en una caixa hi ha una probabilitat finita de trobar l'esmentada partícula a la part *dreta* de la caixa.

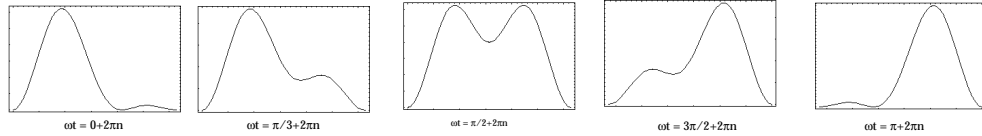
En qualsevol  $t > 0$  tenim que  $e^{-iEt/\hbar} \neq 0$  i la fórmula de l'estat proposat és:

$$\Psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{L}} \left( \sin \frac{\pi x}{L} \cdot e^{-iE_1 t/\hbar} + \sin 2\pi \frac{x}{L} \cdot e^{-iE_2 t/\hbar} \right) \quad (5.77)$$

on  $E_n = \frac{\hbar^2 n^2}{2mL^2}$ . Estudiarem ara l'evolució de  $|\Psi(x, t)|^2$  enfront del temps. A partir de (5.77),

$$|\Psi(x, t)|^2 = \frac{1}{L} \left( \sin^2 \frac{\pi x}{L} + \sin^2 \frac{2\pi x}{L} + 2 \sin \frac{\pi x}{L} \sin \frac{2\pi x}{L} \cos \omega t \right) \quad (5.78)$$

amb  $\omega = \frac{E_2 - E_1}{\hbar} = \frac{3\hbar^2}{2mL^2}$ . L'equació (5.78) per a diversos temps ve representada en la figura, on es mostra una partícula rebotant de paret a paret. Cal



adonar-se que com la perturbació no depèn del temps<sup>16</sup> el resultat és un estat no estacionari però amb una probabilitat de trobar el sistema en un determinat estat estacionari *constant*. (des de (5.77) es veu immediatament que  $|c_1|^2 = |c_2|^2 = 0.5$ ,  $|c_i|^2 = 0$  si  $i \neq 1, 2$ ).

La preparació de sistemes en estats *mesclats* té un interès especial en espectroscòpia de ressonància magnètica nuclear (tècnica de polsació). Remetem el lector al curs d'espectroscòpia per a més detalls.

### Exercicis.

1. Considerem l'estat mescla  $\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}}[\Psi_{1s} e^{it/2} + \Psi_{2p_z} e^{it/8}]$  de l'hidrogen. Comproveu que aquest estat dipolar oscil·la amb una freqüència  $\omega = E_2 - E_1$  a.u. És a dir, el dipol oscil·la a la mateixa freqüència que la radiació requerida per a realitzar la transició  $1s \rightarrow 2p_z$ . Aquesta condició de *ressonància* és un concepte fonamental en espectroscòpia. (Ajuda: Recordeu que en unitats atòmiques (a.u.)  $E(n) = -1/2n^2$ ).

<sup>16</sup>En aquest cas la perturbació sobre el sistema ha esta causada per la mesura *aproximada*, en un instant, de la posició de la partícula.

# Bibliografia

- [1] Atkins P.W., *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press, 1983.
- [2] 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.
- [3] Harris K.H. and Rioux F., Rootaan's method in one-dimension, *J. Chem. Educat.*, 58:618, 1981.
- [4] 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.
- [5] Hückel E., *Z. Physik*, 70:204, 1931.
- [6] Hückel E., *Z. Physik*, 76:628, 1932.
- [7] Hurley A.C., *Introduction to the Electron Theory of Small Molecules*, Academic Press, New York, 1976.
- [8] Lowe J. P., *Quantum Chemistry*, Academic Press, New York, 1993.
- [9] McWeeny R., *Quantum Mechanics: Methods and Basic Applications*, Pergamon Press, Oxford, 1973.
- [10] McWeeny R., *Methods of Molecular Quantum Mechanics*, Academic Press, New York, 1992.
- [11] McDonald J.K.L., *Phys. Rev.*, 43:830, 1933.
- [12] Pilar F.L., *Elementary Quantum Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 1968.
- [13] Snow R.L. and Bills J.L., A simple illustrations of the SCF-LCAO-MO method, *J. Chem. Educat.*, 52:506, 1975.





# Capítol 6

## Àtoms

### 6.1 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).

A la secció 2.5 (Capítol 2) hi ha una breu referència al binomi *lleis de conservació / simetries del sistema* com maneres equivalents d'expressar un mateix fet bàsic. Una mirada succinta al món que ens envolta ens fa descobrir la simetria en quasi qualsevol lloc, encara que un estudi més detingut ens evidencia que no hi ha cap simetria sinó de forma aproximada<sup>1</sup>. 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,

---

<sup>1</sup>Al preàmbul dels apunts de *Teoria de grups de simetria* hi ha una discussió, amb algunes referències bibliogràfiques, al voltant de física v.s. simetries exactes i aproximades.

però, de manera *aproximada*). Aleshores, les constants de moviment són constants aproximades: referir-nos a l'estat  $(E, L^2, L_z)$  de l'àtom d'hidrogen és una aproximació<sup>2</sup>. Més habitual que  $(E, L^2, L_z)$ , és utilitzar el trio de nombres quàntics  $(n, \ell, m)$  per a referir-nos a aquests estats. Direm, doncs, que  $(n, \ell, m)$  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.

Els capítols 4 i 5 els 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 simples<sup>3</sup>. En altres paraules, acudirem a les simetries aproximades (com si foren exactes) per a fer la descripció 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'hamil-

---

<sup>2</sup>Els 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*.

<sup>3</sup>Cal 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 dona lloc, e.g., a una expressió analítica lineal i un coeficient de correlació, per exemple,  $r = 0.99$ . - Ah!, es tracta d'una cinètica de primer ordre!, diem, i, implícitament assumim tota una sèrie de característiques i propietats de 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 *entendem* els resultats.

tonià,

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_i^N \left( \frac{\hat{p}_i^2}{2m} - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (6.1)$$

on hem rebutjat el terme d'interacció espín-orbital<sup>4</sup>, 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 (6.1), vénen determinats per funcions *antisimètriques*. Que  $(L, M_L, S, M_S)$  són bons nombres quàntics<sup>5</sup>. Finalment, inclourem el terme d'interacció espín-orbital i estudiarem els desdoblaments d'estats que se'n deriven d'aquesta inclusió.

## 6.2 Commutacions de l'hamiltonià d'un àtom polieletrònic

### 6.2.1 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:

$$\begin{aligned} \hat{P}_{kl}[\hat{\mathcal{H}}\Psi(\tau_1, \tau_2, \dots)] &= [\hat{P}_{kl}\hat{\mathcal{H}}][\hat{P}_{kl}\Psi(\tau_1, \tau_2, \dots)] \\ &= \hat{\mathcal{H}}[\hat{P}_{kl}\Psi(\tau_1, \tau_2, \dots)] \end{aligned} \quad (6.2)$$

cosa que reescrivim  $\hat{P}_{kl}\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}\hat{P}_{kl}$ , és a dir,  $[\hat{P}_{kl}, \hat{\mathcal{H}}] = 0$ . En altres paraules, els autovalors de  $\hat{P}_{kl}$  són *constants de moviment*.

<sup>4</sup>Hi 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.

<sup>5</sup>Alternativament podrem usar  $(L, S, J, M_J)$ .

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  $\lambda$  és un nombre real perquè l'operador  $\hat{P}_{kl}$  és hermític (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 moviment<sup>6</sup> 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 espín semisencer ( $\hbar/2, 3\hbar/2, 5\hbar/2, \dots$ ) resulten estar descrits per funcions antisimètriques, mentre que sistemes de partícules amb espín sencer ( $0, \hbar, 2\hbar, \dots$ ), 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.

### Partícules indistingibles no interactuants. Principi de Pauli

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

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_i \hat{h}(i) \tag{6.3}$$

<sup>6</sup>Noteu que  $\hat{P}_{kl}$  no conté el temps explícitament i que  $[\hat{P}_{kl}, \hat{\mathcal{H}}] = 0$ . L'equació de moviment, eq. (2.20), ens assegura que  $d\hat{P}_{kl}/dt = 0$ , és a dir, que  $\hat{P}_{kl}$  és una constant de moviment.

presenta autofuncions tipus producte Hartree,

$$\Psi(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_K) = \phi_1(\tau_1)\phi_2(\tau_2) \dots \phi_K(\tau_K) \quad (6.4)$$

Ara bé, la funció d'ona (6.4) 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 degenerades<sup>7</sup>, 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,

$$\Psi = \sum_{\hat{\mathcal{P}} \in S_K} \hat{\mathcal{P}}[\phi_1(\tau_1)\phi_2(\tau_2) \dots \phi_K(\tau_K)] \quad (6.5)$$

on  $\hat{\mathcal{P}}$  és una permutació de  $K$  objectes i  $S_K$  representa el conjunt de totes aquestes permutacions<sup>8</sup>. Per a  $K$  fermions tenim que,

$$\Psi = \sum_{\hat{\mathcal{P}} \in S_K} (-1)^p \hat{\mathcal{P}}[\phi_1(\tau_1)\phi_2(\tau_2) \dots \phi_K(\tau_K)] \quad (6.6)$$

---

<sup>7</sup>Imaginem 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  $\phi_n(\tau_l)\phi_m(\tau_k)$ .

<sup>8</sup>El conjunt  $S_K$  amb l'operació *aplicació consecutiva de permutacions* té estructura de grup. Aquest grup és anomenat *grup simètric*. Les fórmules (6.5) i (6.6) poden derivar-se mitjançant l'aplicació sobre la funció (6.4) d'operadors de projecció. La utilització del formalisme de les representacions lineals del grup  $S_K$  és el més adient per a tots els problemes de partícules idèntiques. Remetem el lector a l'assignatura de *Teoria de grups de simetria* per a un major aprofundiment en el tema.

que pot reescriure's:

$$\Psi = N \begin{bmatrix} \phi_1(\tau_1) & \phi_1(\tau_2) & \dots & \phi_1(\tau_K) \\ \phi_2(\tau_1) & \phi_2(\tau_2) & \dots & \phi_2(\tau_K) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_K(\tau_1) & \phi_K(\tau_2) & \dots & \phi_K(\tau_K) \end{bmatrix} \quad (6.7)$$

De l'equació (6.7) 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 espinorbital<sup>9</sup>). Per a demostrar el principi imaginem el cas contrari, és a dir, que l'espinorbital  $\phi_l$  està repetit (que vol dir, doblement ocupat!). Aleshores, hi ha una fila repetida al determinant (6.7). 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(!)<sup>10</sup>.

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 Slater<sup>11</sup>. Podem comprendre-ho de la següent manera: (1) rebutgem el terme d'interacció interelectrònica de l'hamiltonià. Aleshores, trobem un conjunt complet de funcions (determinants de Slater) per al problema *no pertorbat*. (2) Incloem el terme d'interacció interelectrònica com l'operador de pertorbació. (3) La funció pertorbada pot escriure's com una combinació lineal del conjunt complet (de determinants de Slater).

<sup>9</sup>La 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.

<sup>10</sup>En 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.

<sup>11</sup>Açò està directament relacionat amb l'ús d'operadors de projecció antisimetritzadors (vegeu l'eq. (6.6)) 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.

### 6.2.2 Commutacions $[\hat{\mathcal{H}}, \hat{S}^2]$ i $[\hat{\mathcal{H}}, \hat{S}_z]$

L'hamiltonià (6.1) no conté variables d'espín, aleshores, automàticament:

$$[\hat{\mathcal{H}}, \hat{S}^2] = [\hat{\mathcal{H}}, \hat{S}_z] = 0 \quad (6.8)$$

i la funció d'ona, antisimètrica, serà un producte<sup>12</sup> d'una part orbital per una part d'espín,

$$\Psi(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_N) = \Phi(r_1, r_2, \dots, r_N) \Xi(\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N) \quad (6.9)$$

L'antisimetria de la funció d'ona total implica que les simetries permutacionals de  $\Phi$  i  $\Xi$  han d'ésser *duals*. Posarem un exemple per aclarir el que volem dir. Considerem el cas de 2 fermions no interactuants i dos orbitals ( $\phi_1, \phi_2$ ). Anomenem  $\alpha$  a la funció d'espín  $+1/2$  i  $\beta$  a la funció d'espín  $-1/2$ . Amb ( $\phi_1, \phi_2$ ) i ( $\alpha, \beta$ ) 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: ( $\phi_1(r_1) \phi_2(r_2)$  i  $\phi_1(r_2) \phi_2(r_1)$ ). Si adaptem aquestes funcions permutacionalment (és a dir, si escrivim funcions simètriques i antisimètriques, eqs. (6.5) i (6.6)) tenim:

$$\begin{aligned} \phi_S &= \phi_1(r_1) \phi_2(r_2) + \phi_2(r_1) \phi_1(r_2) \\ \phi_A &= \phi_1(r_1) \phi_2(r_2) - \phi_2(r_1) \phi_1(r_2) \end{aligned}$$

O, simplement,

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

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

---

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

Considerem ara les funcions d'espín. Tenim els següents productes ( $\alpha(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)$ ,  $\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2)+\beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)$ ,  $\beta(\sigma_1)\beta(\sigma_2)$ ) o simplement, ( $\alpha\alpha$ ,  $\alpha\beta+\beta\alpha$ ,  $\beta\beta$ ). Les funcions ( $\alpha\alpha$ ) i ( $\beta\beta$ ) són simètriques. Cal adaptar les altres dues funcions. Amb les equacions (6.5) i (6.6) 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, respectivament<sup>13</sup>.

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:

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

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/antisimètric<sup>14</sup>. Encara que els detalls es compliquen, la *idea bàsica d'aquesta subsecció* roman inalterada: com l'hamiltonià (6.1) no conté variables d'espín, la funció total antisimètrica pot factoritzar-se com 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

<sup>13</sup>Com  $\widehat{S}^2$ ,  $\hat{S}_z$  són simètrics respecte de les coordenades d'espín dels electrons, commuten amb qualsevol permutació (raonament semblant a l'efectuat per a obtenir (6.2)). 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. Vegeu e.g. Pauncz[3] p.118ss. per a més detalls.

<sup>14</sup>En 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*.



estats del sistema. Així parlem del triplet ( $S = 1, M = -1, 0, +1$ ), del singlet ( $S = 0, M = 0$ ), etc. Noteu que la multiplicitat és precisament  $2S + 1$  (e.g.  $S = 1, 2S + 1 = 3$  -triplet-,  $S = 0, 2S + 1 = 1$  -singlet-).

Hi ha una manera sistemàtica (prou incòmoda, però) d'obtenir funcions adaptades d'espín fent ús de l'operador de projecció:

$$\hat{P}_k = \prod_{i \neq k} \frac{\widehat{S}^2 - \lambda_i}{\lambda_k - \lambda_i} \quad (6.10)$$

on  $\lambda_j$  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  $\Psi$  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  $\Psi$  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 doblats ( $S = 1/2$ )). El diagrama és molt fàcil de construir (vegeu la figura 6.1): Comencem amb el número 1. Cada número encerclat és suma dels dos números encerclats adjacents per l'esquerra. El diagrama té en abcisses 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 singlets, 9 triplets, 5 quintuplets i 1 heptuplet.

electrons	funcions d'espín (multiplets)	$2S + 1$	multiplets
1	$\begin{cases} \alpha \\ \beta \end{cases}$	2	1
2	$\begin{cases} \alpha\alpha \\ \alpha\beta + \beta\alpha \\ \beta\beta \end{cases}$	3	1
	$\{\alpha\beta - \beta\alpha\}$	1	1
3	$\begin{cases} \alpha\alpha\alpha \\ \alpha\alpha\beta + \alpha\beta\alpha + \beta\alpha\alpha \\ \beta\beta\alpha + \beta\alpha\beta + \alpha\beta\beta \\ \beta\beta\beta \end{cases}$	4	1
	$\begin{cases} 2\alpha\alpha\beta - \alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha \\ 2\beta\beta\alpha - \beta\alpha\beta - \alpha\beta\beta \end{cases}$	2	2
	$\begin{cases} \alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha \\ \beta\alpha\beta - \alpha\beta\beta \end{cases}$	2	

### Exercicis

1. Particularitzeu l'operador de moment angular  $\hat{J}_{\pm}$  al cas del moment angular d'espín. Demostreu que:

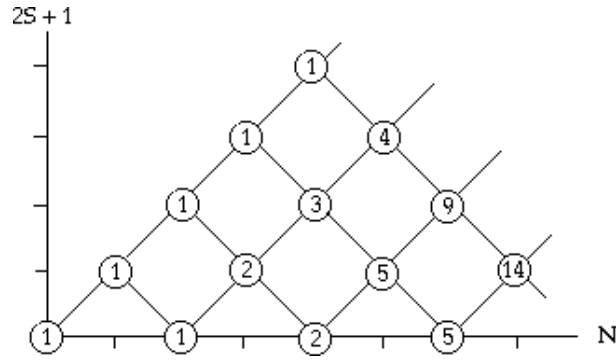
$$\hat{S}_{\pm} \Xi(S, M) = \hbar \sqrt{S(S+1) - M(M \pm 1)} \Xi(S, M \pm 1),$$

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 poc reiteratiu, resoldrem aquest exercici amb tot detall. En primer lloc recordem que si dos operadors  $\hat{A}$  i  $\hat{B}$  tenen la propietat que per a qualsevol parell de funcions acceptables  $\phi_1$  i  $\phi_2$  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  $\hat{J}_{\pm}^\dagger = \hat{J}_{\mp}$ .

Figura 6.1: *Branching diagram*

Al capítol 3 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 que<sup>15</sup>:

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

aleshores:

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

<sup>15</sup>Recordeu que en unitats atòmiques  $\hbar = 1$ .

anàlogament<sup>16</sup>:

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

La particularització per a funcions amb espín 1/2 dóna lloc a  $\hat{S}_+\alpha = \hat{S}_-\beta = 0$ ,  $\hat{S}_+\beta = \alpha$  i  $\hat{S}_-\alpha = \beta$ .

2. L'operador d'espín total de dues partícules ve expressat per  $\widehat{S}^2 = \hat{S}_+\hat{S}_- + \hat{S}_-^2 - \hbar \hat{S}_z$ . Amb  $\hat{S}_z = \hat{S}_z(\sigma_1) + \hat{S}_z(\sigma_2)$ ,  $\hat{S}_\pm = \hat{S}_\pm(\sigma_1) + \hat{S}_\pm(\sigma_2)$ . Comproveu que les funcions d'espín simètriques / antisimètriques de dos electrons són pròpies de  $\widehat{S}^2$  amb valor propi 1/0, respectivament.
3. En unitats atòmiques  $\widehat{S}^2 = \hat{S}_+\hat{S}_- + \hat{S}_-^2 - \hat{S}_z$ . 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  $\psi$  del problema:

$$\begin{aligned} \hat{S}_z\psi &= \\ &= [\hat{S}_z(\sigma_1) + \hat{S}_z(\sigma_2) + \hat{S}_z(\sigma_3)](2\alpha\alpha\beta - \alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha) \\ &= 2\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\right)\alpha\alpha\beta - \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\right)\alpha\beta\alpha - \left(-\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\right)\beta\alpha\alpha \\ &= \frac{1}{2}(2\alpha\alpha\beta - \alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha) = \frac{1}{2}\psi \end{aligned}$$

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  $\psi$ . Considerem en primer lloc l'acció

<sup>16</sup>En general  $\lambda_\pm$  pot presentar un factor de fase complex de mòdul unitat (vegeu e.g. Pilar[4] p. 138).

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  $\widehat{S^2}$ :

$$\begin{aligned}
 \widehat{S^2} \psi &= (\hat{S}_- \hat{S}_+ + \hat{S}_z^2 + \hat{S}_z) \psi \\
 &= 0 + \frac{1}{4} \psi + \frac{1}{2} \psi \\
 &= \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right) \psi
 \end{aligned}$$

4. Fent ús de (6.10) 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 (6.10) 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 (6.10) 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:

$$\begin{aligned}|S=1, M=0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)) \\ |S=0, M=0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))\end{aligned}$$

### 6.2.3 Commutacions $[\hat{\mathcal{H}}, \hat{L}^2]$ i $[\hat{\mathcal{H}}, \hat{L}_z]$ .

Reescrivim l'hamiltonià (6.1) de la forma:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_1 + \hat{\mathcal{H}}_{12} \quad (6.11)$$

$$\hat{\mathcal{H}}_1 = \sum_i \hat{h}_i = \sum_i -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \quad (6.12)$$

$$\hat{\mathcal{H}}_{12} = \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (6.13)$$

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:

$$\hat{\ell}_{z_i} = -i\hbar(x_i \frac{\partial}{\partial y_i} - y_i \frac{\partial}{\partial x_i}) \quad (6.14)$$

$$r_{ij} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2} \quad (6.15)$$

Les equacions (6.14) i (6.15) mostren que  $\hat{V}(ij)$  és un operador multiplicatiu mentre que  $\hat{\ell}_{z_i}$  és un operador que realitza derivació. Aleshores,

$$[\hat{\ell}_{z_i}, \hat{V}(ij)]f = \hat{\ell}_{z_i}(\hat{V}(ij)f) - \hat{V}(ij)\hat{\ell}_{z_i}(f) = f\hat{\ell}_{z_i}(V(ij)). \quad (6.16)$$

Amb la qual cosa,

$$\begin{aligned} [\hat{\ell}_{z_i}, \hat{V}(ij)] &= \hat{\ell}_{z_i}(V(ij)) \\ &= -i\hbar(x_i \frac{\partial V(ij)}{\partial y_i} - y_i \frac{\partial V(ij)}{\partial x_i}) \\ &= -i\hbar(x_i \frac{y_i - y_j}{r_{ij}^3} - y_i \frac{x_i - x_j}{r_{ij}^3}) \\ &= i\hbar \frac{x_i y_j - x_j y_i}{r_{ij}^3} \neq 0 \end{aligned} \quad (6.17)$$

és a dir, no commuta. Anàlogament podem calcular:

$$[\hat{\ell}_{z_j}, \hat{V}(ij)] = i\hbar \frac{x_j y_i - x_i y_j}{r_{ij}^3} \neq 0 \quad (6.18)$$

Des de (6.17) i (6.18), però, obtenim que:

$$[(\hat{\ell}_{z_j} + \hat{\ell}_{z_i}), \hat{V}(ij)] = 0 \quad (6.19)$$

o, el que és el mateix,

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} [(\hat{\ell}_{z_j} + \hat{\ell}_{z_i}), \hat{V}(ij)] = [\hat{L}_z, \hat{\mathcal{H}}_{12}] = 0 \quad (6.20)$$

$$[\hat{L}_z, \hat{\mathcal{H}}] = 0 \quad (6.21)$$

Podem escriure una demostració idèntica substituint  $\hat{\ell}_{z_i}$  per  $\hat{\ell}_{x_i}$  o  $\hat{\ell}_{y_i}$ . En altres paraules,

$$[\hat{L}_x, \hat{\mathcal{H}}] = [\hat{L}_y, \hat{\mathcal{H}}] = 0. \quad (6.22)$$

Òbviament també,

$$\begin{aligned} [\hat{L}_x^2, \hat{\mathcal{H}}] &= [\hat{L}_y^2, \hat{\mathcal{H}}] = [\hat{L}_z^2, \hat{\mathcal{H}}] \\ &= [\hat{L}^2, \hat{\mathcal{H}}] = 0. \end{aligned} \quad (6.23)$$

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 (6.1). 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.

### 6.3 Termes electrònics

Si aproximem l'hamiltonià de l'àtom polieletrònic, eq. (6.1), (o equivalentment eq. (6.11)), per  $\hat{\mathcal{H}}_1$ , eq. (6.12), 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  $\widehat{L}^2$  i la seva component  $\widehat{L}_z$  són constants de moviment.

Hi ha, doncs, un problema d'ordre zero: la determinació de les possibles sumes vectorials dels moments angulars individuals que donen lloc als estats  $(L, M_L)$ . Al capítol 3 vam discutir aquest problema i vam obtenir la regla següent:

$$j_1 \cdot j_2 = (j_1 + j_2), (j_1 + j_2 - 1), (j_1 + j_2 - 2), \dots, |j_1 - j_2| \quad (6.24)$$

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 grups<sup>17</sup>, 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.

<sup>17</sup>El 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  $\ell$ . Cal que presenten, almenys, una diferència en  $m_\ell$  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  $(m_\ell, m_s)$ . Triada una parella concreta  $(m_\ell, m_s)$  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'indiscirnibilitat que deriva del principi de Heisenberg, dos microestats que únicament suposen la permutació dels electrons, (com ara  $[(1, 1/2), (0, -1/2)]$  vs.  $[(0, -1/2), (1, 1/2)]$ ), són, en realitat, el mateix microestat. Aleshores concloem que el nombre de microestats és  $\frac{6 \times 5}{2} = 15$ , cosa que podem reescriure com

$$\frac{6!}{2! \times 4!}$$

Una generalització del raonament anterior ens permet obtenir una fórmula per al càlcul del nombre de microestats:

$$\Omega = \frac{(\text{forats} + \text{partícules})!}{\text{forats!} \text{partícules!}}$$

Per exemple, el nombre de microestats d'una configuració  $d^3$  serà:  $\Omega = \frac{10!}{3!7!} = 120$ . Una altra cosa distinta és el cas d'electrons no equivalents, com 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'acoblements de moments angulars compatibles amb el principi de Pauli<sup>18</sup>:

<sup>18</sup>No són compatibles amb aquest principi d'acoblements de moment angular que impliquen dos electrons amb el mateix espín assignats a un mateix orbital.

$m_\ell(1)$	$m_S(1)$	$m_\ell(2)$	$m_S(2)$	$1 \mid 0 \mid -1$	$M_L$	$M_S$	símbol
1	1/2	1	-1/2	$\uparrow\downarrow \mid \mid$	2	0	$\circ$
1	1/2	0	1/2	$\uparrow \mid \uparrow \mid$	1	1	$\bullet$
1	1/2	0	-1/2	$\uparrow \mid \downarrow \mid$	1	0	$\circ$
1	1/2	-1	1/2	$\uparrow \mid \mid \uparrow$	0	1	$\bullet$
1	1/2	-1	-1/2	$\uparrow \mid \mid \downarrow$	0	0	$\circ$
1	-1/2	0	1/2	$\downarrow \mid \uparrow \mid$	1	0	$\bullet$
1	-1/2	0	-1/2	$\downarrow \mid \downarrow \mid$	1	-1	$\bullet$
1	-1/2	1	1/2	$\downarrow \mid \mid \uparrow$	0	0	$\bullet$
1	-1/2	1	-1/2	$\downarrow \mid \mid \downarrow$	0	-1	$\bullet$
0	1/2	0	-1/2	$\mid \uparrow\downarrow \mid$	0	0	$\diamond$
0	1/2	-1	1/2	$\mid \uparrow \mid \uparrow$	-1	1	$\bullet$
0	1/2	-1	-1/2	$\mid \uparrow \mid \downarrow$	-1	0	$\circ$
0	-1/2	-1	1/2	$\mid \downarrow \mid \uparrow$	-1	0	$\bullet$
0	-1/2	-1	-1/2	$\mid \downarrow \mid \downarrow$	-1	-1	$\bullet$
-1	1/2	-1	-1/2	$\mid \mid \uparrow\downarrow$	-2	0	$\circ$

La taula inclou una última columna en la qual hi ha un símbol que ens ajuda a organitzar els resultats:

- $\diamond \rightarrow M_L = 0 \quad M_S = 0.$
- $\bullet \rightarrow M_L = -1, 0, 1 \quad M_S = -1, 0, 1.$
- $\circ \rightarrow M_L = -2, -1, 0, 1, 2 \quad M_S = 0.$

Resulta, doncs, immediat fer les següents correspondències:

- $\diamond \rightarrow L = 0 \quad S = 0.$
- $\bullet \rightarrow L = 1 \quad S = 1.$
- $\circ \rightarrow L = 2 \quad S = 0.$

amb la qual cosa hem determinat que els termes que deriven de la configuració  $p^2$  són  $^1S$ ,  $^1D$  i  $^3P$ .

## 6.4 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 quàntics. Únicament el moment angular total  $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$  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. (6.24), de la següent manera:

$$\begin{array}{ccc} & & \underline{{}^3P_2} \\ & & \underline{{}^3P_1} \\ \underline{{}^3P} & & \underline{{}^3P_0} \end{array}$$

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:

$$\hat{\mathcal{H}}_1 > \hat{\mathcal{H}}_{12} > \hat{\mathcal{H}}_{SO} \tag{6.25}$$

En àtoms pesats succeeix, però, que

$$\hat{\mathcal{H}}_1 > \hat{\mathcal{H}}_{SO} > \hat{\mathcal{H}}_{12} \tag{6.26}$$

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:

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = \sum_i \hat{h}_i \tag{6.27}$$

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} + \xi(Z, r_i) \hat{\ell}_i \hat{s}_i. \tag{6.28}$$

Resolem l'equació monolectrònica:

$$\hat{h}_i |j_i j_{z_i}\rangle = \epsilon_i |j_i j_{z_i}\rangle \tag{6.29}$$

La funció polieletrònica 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:

- $\hat{\mathcal{H}}_0 \rightarrow (\ell_1 = 1, \ell_2 = 0)(s_1 = 1/2, s_2 = 1/2)$ .
- $\hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_{SO} \rightarrow (\ell_1 \cdot s_1 \rightarrow 3/2, 1/2) (\ell_2 \cdot s_2 \rightarrow 1/2)$
- $\hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_{SO} + \hat{\mathcal{H}}_{12} \rightarrow j_1 \cdot j_2 \rightarrow \begin{cases} 3/2 \cdot 1/2 \rightarrow 2, 1 \\ 1/2 \cdot 1/2 \rightarrow 1, 0 \end{cases}$

$\hat{\mathcal{H}}_0$						$\hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_{SO}$				$\hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_{SO} + \hat{\mathcal{H}}_{12}$					
$\ell_1$	$m_1$	$\ell_2$	$m_2$	$s_1$	$s_2$	$j_1$	$m_{j_1}$	$j_2$	$m_{j_2}$	$J$	$M_J$				
1	1	0	0	+	+	3/2	3/2	1/2	1/2	2	-2	-1	0	1	2
1	1	0	0	+	-	3/2	3/2	1/2	-1/2	1		-1	0	1	
1	1	0	0	-	+	3/2	1/2	1/2	1/2	1		-1	0	1	
1	1	0	0	-	-	3/2	1/2	1/2	-1/2	0			0		
1	0	0	0	+	+	3/2	-1/2	1/2	1/2						
1	0	0	0	+	-	3/2	-1/2	1/2	-1/2						
1	0	0	0	-	+	3/2	-3/2	1/2	1/2						
1	0	0	0	-	-	3/2	-3/2	1/2	-1/2						
1	-1	0	0	+	+	1/2	1/2	1/2	1/2						
1	-1	0	0	+	-	1/2	1/2	1/2	-1/2						
1	-1	0	0	-	+	1/2	-1/2	1/2	1/2						
1	-1	0	0	-	-	1/2	-1/2	1/2	-1/2						

Hi ha 12 estats que deriven de la configuració  $s^1p^1$  que especifiquem per mitjà de les etiquetes  $|\ell_1 m_1 \ell_2 m_2 s_1 s_2 \rangle$ <sup>19</sup>. 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  $|j_1 m_1 j_2 m_2 \rangle$ <sup>20</sup>. L'energia depèn de  $j_i$ . Hi ha, per una banda, 8 estats degenerats ( $j_1 = 3/2, j_2 = 1/2$ ) 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

<sup>19</sup>En aquesta fórmula  $m$  representa  $m_l$ .

<sup>20</sup>En aquesta fórmula  $m$  representa  $m_j$ .

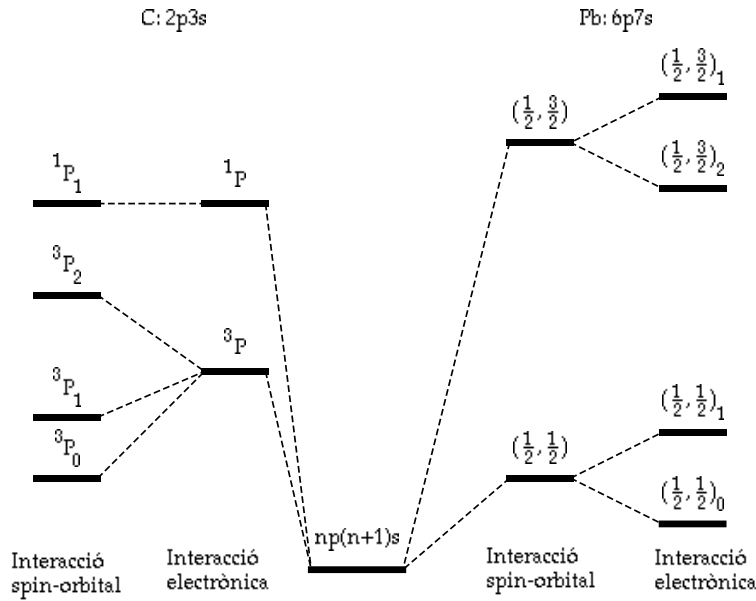


Figura 6.2: Acoblament LS vs. jj.

altra ( $J = 1$ ), 3 més per una altra ( $J = 1$ ) i un més per una darrera ( $J = 0$ ). Incloem un diagrama (figura (6.2)) 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  $[0]$ .



# 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 7

# Molècules

### 7.1 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 hidrogen<sup>1</sup>. La

---

<sup>1</sup>Cal aclarir que si hi ha una molècula on pugui ser més inadequada l'aproximació de Born-

generalització de la discussió a d'altres molècules és trivial. Cal afegir que la molècula ió hidrogen,  $H_2^+$ , juga per a les molècules el mateix paper que l'àtom d'hidrogen per als àtoms polieletrònics. En mecànica quàntica és possible resoldre el problema del moviment d'un electró sotmès al camp potencial de dos nuclis fixos (Burrau 1926), amb la separació prèvia de variables. Aquesta molècula ió, encara que no molt comuna, no és cap molècula hipotètica. Fou descoberta per J.J. Thomson als raigs catòdics, s'ha pogut estudiar experimentalment, la seua distància internuclear d'equilibri 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 pugua 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. Escrivim l'hamiltonià

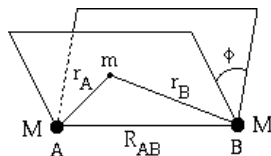


Figura 7.1: Sistema de coordenades per a la molècula ió hidrogen.

de l' $H_2^+$  en unitats atòmiques<sup>2</sup>, d'acord amb la nomenclatura de la figura (7.1):

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{2M}\nabla_A^2 - \frac{1}{2M}\nabla_B^2 - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R_{AB}} \quad (7.1)$$

Aquest hamiltonià no admet separació de variables i posterior resolució analítica. Fem una primera aproximació al problema considerant que la gran 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[3].

<sup>2</sup>Si anomenem  $M$  a la massa del nucli i  $m$  a la de l'electró, la massa del nucli, en unitats atòmiques, és  $M/m$ .

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. (7.1), obtenint un nou hamiltonià,

$$\hat{\mathcal{H}}_{el} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R_{AB}}, \quad (7.2)$$

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,

$$\hat{T}_N = -\frac{1}{2} \frac{m}{M} (\nabla_A^2 + \nabla_B^2) \equiv -\frac{1}{2} \frac{m}{M} \nabla_N^2 \quad (7.3)$$

de manera que rescrivim l'hamiltonià (7.1) en la forma:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_{el}(R, r) + \hat{T}_N(R) \quad (7.4)$$

on  $R$  representa les coordenades nuclears i  $r$  les electròniques. Procedim, doncs, a resoldre:

$$\hat{\mathcal{H}}_{el}(R, r) \Phi_R(r) = E_{el}(R) \Phi_R(r), \quad (7.5)$$

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 (7.2).

Com s'ha dit abans, una vegada fixada  $R_{AB}$  l'equació (7.5) d'autovalors admet resolució analítica, resolució que va aconseguir Burrau en 1926. Tanmateix podríem haver-la resolta amb mètodes variacionals aproximats. En la figura (7.2) 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  $R_{AB} \approx 2$  *a.u.* i, tanmateix, s'obté una energia de dissociació per a aquesta molècula  $H_2^+$  de 2.79 eV, resultat que tan sols difereix un 5% respecte de l'experimentació.

Una aproximació més completa al problema és l'anomenada aproximació de Born-Oppenheimer<sup>3</sup> que bàsicament consisteix en cercar una solució per

<sup>3</sup>Una 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[2]. Val la pena remarcar que l'abans esmentat error del 5% en el cas molt desfavorable de l' $H_2^+$  no pot ser millor

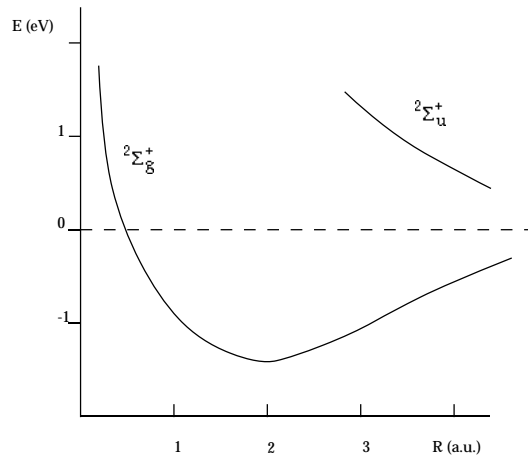


Figura 7.2: Energia electrònica de l' $H_2^+$  vs. la distància interatòmica.

a l'hamiltonià complet  $\hat{H}$ , eq. (7.1), en la forma  $\Psi(R, r) = \Phi_R(r)\chi(R)$ , on  $\Phi_R(r)$  és funció pròpia de l'hamiltonià  $\hat{H}_{el}$ , eq. (7.5), i  $\chi(R)$  és una funció de les coordenades nuclears.<sup>4</sup>

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:

$$\hat{H} \Phi_R(r)\chi(R) \approx E \Phi_R(r)\chi(R) \quad (7.6)$$

és a dir:

$$\hat{H}_{el}\Phi_R(r)\chi(R) + \hat{T}_N\chi(R)\Phi_R(r) \approx E \Phi_R(r)\chi(R). \quad (7.7)$$

Multipliquem per  $\Phi_R(r)^*$  i integrem sobre les coordenades dels electrons. Amb (7.4), (7.6) i tenint en compte la condició de normalització  $\langle \Phi_R(r) | \Phi_R(r) \rangle_r = 1$ ,

$$\begin{aligned} E_{el}(R)\chi(R) \langle \Phi_R(r) | \Phi_R(r) \rangle_r + \hat{T}_N\chi(R) \langle \Phi_R(r) | \Phi_R(r) \rangle_r &\approx \\ &\approx E \chi(R) \langle \Phi_R(r) | \Phi_R(r) \rangle_r \end{aligned} \quad (7.8)$$

---

resultat.

<sup>4</sup>Amb  $\Phi_R(r)$  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.

és a dir,

$$[\hat{T}_N + E_{el}(R)]\chi(R) \approx E \chi(R) \quad (7.9)$$

L'equació (7.9) és l'equació, aproximada, del moviment nuclear. L'autovalor és l'energia total. Cal fer menció que  $E_{el}(R)$  fa, en (7.9), el paper d'energia potencial per al moviment nuclear.

L'equació (7.9) 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:

$$|\Psi\rangle = |rot(nuc)\rangle |vib(nuc)\rangle |elec\rangle |spin(nuc)\rangle |spin(elec)\rangle \quad (7.10)$$

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.

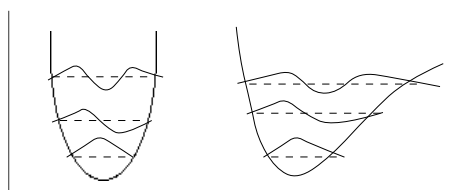


Figura 7.3: Estats vibracionals més baixos d'un oscil·lador harmònic i d'un potencial  $E_{el}(R)$ .

## 7.2 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. (7.2), 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:

$$\Psi(\tau_1, \tau_2 \cdots \tau_N) = \Phi(r_1, r_2 \cdots r_N) \Sigma(\sigma_1, \sigma_2 \cdots \sigma_N) \quad (7.11)$$

i, de la mateixa manera que en àtoms polieletrònics, parlarem de singulets, doblets, triplets, etc.

En perfecte paral·lisme també amb els àtoms polieletrònics, abordarem, en una primera etapa, la resolució de l'equació de valors propis rebutjant les repulsions intereletròniques que impedeixen la separació de variables. Tenim, aleshores, un problema de partícules independents. De la mateixa manera que en el cas atòmic, en el qual la simetria del terme d'energia potencial determinava la simetria dels orbitals atòmics (AOs), en el cas molecular, la simetria de l'esmentat potencial (és a dir, la simetria de l'esquelet molecular) determina la simetria dels orbitals moleculars (MOs).

La consideració de partícules, reals o efectives, independents permet parlar de *configuració electrònica* en molècules (e.g.  $\sigma_g^2 \sigma_u^2 \pi_{xy}^3 \dots$ ) de la mateixa manera que parlàvem de *configuració electrònica* en àtoms (e.g.  $1s^2 2s^2 2p^3 \dots$ ).

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.

### 7.3 Molècules lineals. El moment $\hat{L}_z$ és una constant de moviment: $[\hat{\mathcal{H}}, \hat{L}_z] = 0$

Escrivim l'hamiltonià electrònic molecular:

$$\hat{\mathcal{H}} = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_{\mu} \nabla_{\mu}^2 + \sum_{\mu > \nu} \frac{1}{r_{\mu\nu}}}_{\hat{\mathcal{H}}_0} - \underbrace{\sum_{\mu, k} \frac{z_k}{r_{\mu k}}}_{\hat{\mathcal{H}}_1} \quad (7.12)$$

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  $[\hat{\mathcal{H}}_1, \hat{L}_z] = 0$ .

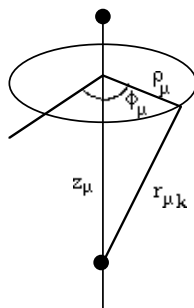


Figura 7.4: Coordenades cilíndriques.

Tenim que<sup>5</sup>:

$$r_{\mu k} = \sqrt{z_{\mu}^2 + \rho_{\mu}^2} \quad (7.13)$$

$$\hat{L}_{z\mu} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi_{\mu}} \quad (7.14)$$

Aleshores, òbviamenent  $[\hat{\mathcal{H}}_1, \hat{L}_{z\mu}] = 0$ , i, en conseqüència,

$$[\hat{\mathcal{H}}_1, \hat{L}_z] = 0 \quad (7.15)$$

En canvi, podem comprovar que  $[\hat{\mathcal{H}}_1, \widehat{L}^2] \neq 0$ . Únicament el nombre quàntic associat a la component  $z$ ,  $\Lambda = 0 \pm 1 \pm 2 \dots$  és un bon nombre quàntic per a molècules diatòmiques<sup>6</sup>. Aleshores classifiquem els estats moleculars com  $\Sigma$ ,  $\Pi$ ,  $\Delta$ , 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:  $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\delta$ , 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

<sup>5</sup>Noteu que en (7.13)  $z_{\mu}$  fa referència a la coordenada  $z$  de l'electró  $\mu$ .

<sup>6</sup>Per 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  $\widehat{L}^2$ ). Aleshores, no podrà ser possible que  $[\hat{\mathcal{H}}_1, \widehat{L}^2] = 0$ . Al contrari, la simetria axial es manté:  $[\hat{\mathcal{H}}_1, \hat{L}_z] = 0$ . Com que les representacions irreduïbles de  $C_{\infty v}$  o  $D_{\infty h}$  són bidimensionals (excepte  $\Sigma$  ( $\Lambda = 0$ )) i les bases d'aquestes representacions irreduïbles ( $\phi_{\Lambda}$ ,  $\phi_{-\Lambda}$ ) són pròpies de  $\hat{L}_z$ , caldrà que l'energia siga funció del mòdul  $|\Lambda|$  del nombre quàntic associat amb  $\hat{L}_z$ .

tenim doncs MOs com ara  $\sigma_g$ ,  $\pi_u$ , 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.<sup>7</sup> 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  $\pi^2$  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  $1/2 \otimes 1/2 = 1 + [0]$ . 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  $^2\Delta$ .

### 7.3.1 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 ( $\phi_A$ ) i un altre centrat al nucli dret ( $\phi_B$ ). La funció d'ona (MO) serà de la forma:

$$\psi = c_A\phi_A + c_B\phi_B \quad (7.16)$$

Es tracta de trobar ( $c_A, c_B$ ) que fan mínim:

$$E(c_A, c_B) = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (7.17)$$

Tenint en compte que

<sup>7</sup>Cal tenir present que els MOs venen etiquetats pel mòdul del número quàntic  $\Lambda$  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  $\pi$  i un altre en un orbital  $\delta$ , 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 plànel de simetria  $\sigma_v$  (des de  $\sigma_v\alpha_i = -\alpha_i$ ; se segueix que  $\sigma_v\Psi_A = -\Psi_A$ ) per això etiquetem aquest estat  $\Sigma^-$  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  $\Sigma^+$ .



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  $H_{AB} = \langle \phi_A | \hat{\mathcal{H}} | \phi_B \rangle = H_{BA}$ .

$$E(c_A, c_B) = \frac{(c_A^2 + c_B^2)H_{AA} + 2c_A c_B H_{AB}}{c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S_{AB}} \quad (7.18)$$

Derivem parcialment (7.18) respecte  $c_A$  i igualem a zero. Derivem a continuació parcialment (7.18) respecte  $c_B$  i igualem a zero. Obtenim un sistema homogeni de dues equacions,

$$\begin{aligned} c_A (H_{AA} - E) + c_B (H_{AB} - S_{AB}E) &= 0 \\ c_A (H_{AB} - S_{AB}E) + c_B (H_{AA} - E) &= 0 \end{aligned} \quad (7.19)$$

compatible si el determinant següent val zero:

$$\begin{bmatrix} (H_{AA} - E) & (H_{AB} - S_{AB}E) \\ (H_{AB} - S_{AB}E) & (H_{AA} - E) \end{bmatrix} = 0 \quad (7.20)$$

la qual cosa dóna lloc a dues possibles solucions per a l'energia:

$$E_{\pm} = \frac{H_{AA} \pm H_{AB}}{1 \pm S_{AB}} \quad (7.21)$$

La substitució de cadascuna de les solucions (7.21) en (7.19) ens proporciona les funcions d'ona associades, que, després de la normalització, resulten ser:

$$\psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S_{AB})}} (1s_A \pm 1s_B) \quad (7.22)$$

La funció  $\psi_+$  l'escrivim  $\sigma_g(1s)$ , mentre que  $\psi_-$  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 separat<sup>8</sup>).

A la vista del teorema de McDonald, sec. 5.2.5, podrien intentar cercar, variacionalment, estats excitats. Per a aquesta finalitat farem ús d'orbitals

<sup>8</sup>Un lector familiaritzat amb la teoria de grups de simetria hauria pogut predir (7.22) 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 (7.22) a (7.17) obtenim (7.21). En altres problemes més complexos, la teoria de grups simplificarà però no deixarà, en general, el problema completament resolt.

àtomics excitats.

A la sec. 7.2 havíem discutit que la simetria de l'esquelet molecular determina la simetria de les funcions d'ona. Les solucions (7.22) són una confirmació del que acabem de dir. Serà convenient, doncs, utilitzar en el càlcul variacional funcions de simetria adequada. En altres paraules, en lloc de començar amb els AOs centrats en un nucli o un altre, partirem de combinacions lineals adaptades a la simetria (orbitals de simetria, SOs). Aleshores partirem de combinacions com ara:

$$\begin{aligned}
 \sigma_g(1s) &= 1s_A + 1s_B \\
 \sigma_u(1s) &= 1s_A - 1s_B \\
 \sigma_g(2s) &= 2s_A + 2s_B \\
 \sigma_u(2s) &= 2s_A - 2s_B \\
 &\vdots \\
 \sigma_g(2p_z) &= 2p_{zA} + 2p_{zB} \\
 \sigma_u(2p_z) &= 2p_{zA} - 2p_{zB} \\
 &\vdots \\
 \pi_g(2p_x) &= 2p_{xA} - 2p_{xB} \\
 \pi_g(2p_y) &= 2p_{yA} - 2p_{yB} \\
 \pi_u(2p_x) &= 2p_{xA} + 2p_{xB} \\
 &\vdots
 \end{aligned} \tag{7.23}$$

Si utilitzem els orbitals (7.23) com punt de partida i construïm el determinant variacional (similar a (7.20) però amb la base (7.23)), podríem comprovar que l'esmentat determinant queda bloquejat per simetries<sup>9</sup>:

En altres paraules, únicament es combinen variacionalment orbitals amb la mateixa simetria. Què vol dir açò? Vol dir, per exemple, que el MO  $\sigma_g$  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 ( $\sigma_g(2s)$ ,  $\sigma_g(2s)$ ), (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. 5) 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*

<sup>9</sup>Una explicació d'aquest fet la podeu trobar en la secció *Integrals que s'anul·len* dels apunts de *Teoria de grups de simetria*.

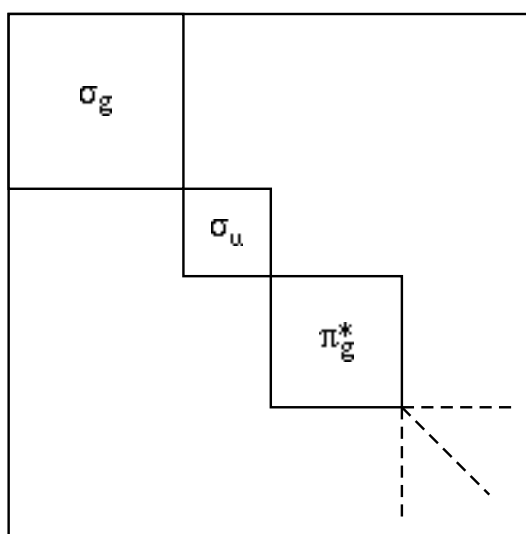


Figura 7.5: Determinant variacional expandit en una base de SOs.

*energies orbitals molt diferents.* Podem resumir aquestes consideracions en el (conegut) diagrama d'energies d'orbitals moleculars (vegeu la figura (7.6)). Cal fer notar que el diagrama (7.6) és el diagrama de MOs de la molècula  $H_2^+$  (!).

En perfecte paral·lisme amb el model de partícules independents per a àtoms polieletrònics, un model similar per a molècules diatòmiques ens porta també 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'inrevés<sup>10</sup>.

<sup>10</sup>Per a més detalls sobre aquestes qüestions vegeu e.g. Lowe[4] o Pilar[6].

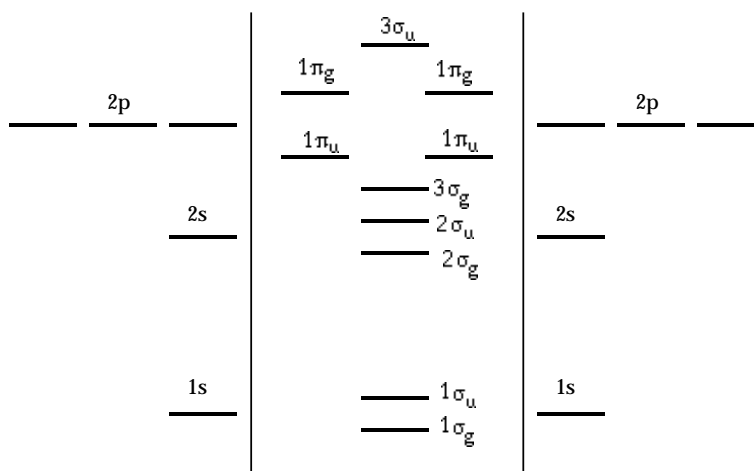


Figura 7.6: Diagrama d'energies d'orbitals moleculars.

### 7.3.2 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  $\sigma_g^2$ . Dos electrons amb espins oposats són assignats a un mateix orbital. La funció d'ona polieletrònica serà:

$$\Psi(\tau_1, \tau_2) = \sigma_g(r_1)\sigma_g(r_2)\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) - \beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)] \quad (7.24)$$

on, recordem  $\sigma_g = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}(s_A + s_B)$ .

Reescrivim la part orbital de (7.24), especificant els AOs,

$$\Phi^{MO}(r_1, r_2) = \frac{1}{2(1+S)} \left[ \underbrace{s_A(r_1)s_A(r_2) + s_B(r_1)s_B(r_2)}_{\Phi_{ion}} + \underbrace{s_A(r_1)s_B(r_2) + s_B(r_1)s_A(r_2)}_{\Phi_{cov}} \right] \quad (7.25)$$

L'equació (7.25) ens fa veure que la funció d'ona d'orbitals moleculars dóna el mateix pes a funcions iòniques  $\Phi_{ion}$  (que assignen els dos electrons a un mateix AO) que a les funcions covalents  $\Phi_{cov}$  (que assignen un electró en cada

AO).

Per a construir l'equació (7.24) o (7.25) 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. (7.24). Diem, doncs, que  $\Phi^{MO}$  dóna lloc a una descripció fins i tot qualitativament incorrecta del límit de dissociació.

Si eliminem les *indesitjables* formes iòniques de (7.25), la funció d'ona polieletrònica s'escriurà:

$$\Phi^{VB}(r_1, r_2) = N(s_A(r_1)s_B(r_2) + s_B(r_1)s_A(r_2))(\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) - \beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)) \quad (7.26)$$

El subíndex  $VB$  (*valence bond*) fa referència a l'anomenada teoria d'enllaços de valència de Heitler-London<sup>11</sup>.

Hom podria obtenir una millor funció per a l'estat fonamental de l' $H_2$  amb l'ajut d'un paràmetre variacional addicional. Escrivim:

$$\Psi = \Psi_{cov} + \lambda\Psi_{ion} \quad (7.27)$$

El paràmetre variacional  $\lambda$  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 (7.27) podríem confluïr des d'una perspectiva MO, si escrivim:

$$\Psi = \Psi_{11} + \mu\Psi_{22} \quad (7.28)$$

on  $\Psi_{11}$  es correspon amb la configuració  $\sigma_g^2$ ,  $\Psi_{22}$  amb la configuració  $\sigma_u^2$ , i  $\mu$  és el paràmetre variacional.

Si els electrons fossen partícules independents, la funció MO eq. (7.25), 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

<sup>11</sup>La generalització de Slater-Pauling d'aquest mètode, consisteix bàsicament a assignar la funció d'ona molecular com un producte (antisimetritzat) d'orbitals atòmics i funcions d'enllaç,  $((\phi_a\phi_b + \phi_b\phi_a)(\alpha\beta - \beta\alpha))$ . Així per exemple, la funció d'ona VB de l'hidrur de liti és  $\Psi = N(|1s_{Li}1\bar{s}_{Li}2s_{Li}1\bar{s}_H| - |1s_{Li}1\bar{s}_{Li}2\bar{s}_{Li}1s_H|)$ . Per a més detalls vegeu e.g. Fayard[1] p. 169ss o Pilar[6] p. 514ss.

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  $[(s_{A\alpha} p_{A\beta})(s_{B\alpha} p_{B\beta})]$ <sup>12</sup>.

## 7.4 Molècules poliatòmiques

El tractament MO per a molècules poliatòmiques segueix el mateix patró que per a diatòmiques:

1. Calculem els SOs (orbitals de simetria) a partir dels AOs. La simetria a la qual fem referència és la de l'esquelet molecular<sup>13</sup>.
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 dóna lloc a una estat excitat del  $BF_3$ .

<sup>12</sup>Per a una primera aproximació al problema de la correlació electrònica recomanem la lectura de l'article de Spiegelmann et al.[7] que referenciem a final de capítol.

<sup>13</sup>L'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.

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  $\{\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4\}$ <sup>14</sup>. Aquests HOs són orbitals dirigits des del nitrogen cap als vèrtexs d'un hipotètic tetraedre circumscrit. La relació entre uns i altres orbitals ve donada, en aquest cas, per:

$$\begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \\ \phi_4 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2s \\ 2p_x \\ 2p_y \\ 2p_z \end{pmatrix} \quad (7.29)$$

El raonament cal fer-lo, però, a l'inrevés: sabem (experimentalment) que la geometria de l'amoniac és piramidal. Aleshores pensem que caldria que el nitrogen tingues 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 vèrtex<sup>15</sup>. Aquesta és la hibridació tipus<sup>16</sup>  $sp^3$ . En conseqüència, la configuració del nitrogen és  $1s^2 2s 2p^3$ .

## 7.5 Separació $\sigma / \pi$ 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  $\sigma$ , que diem que estan implicats en l'esquelet molecular format pels

<sup>14</sup>Als apunts de *Teoria de grups de simetria* podeu trobar una manera sistemàtica de construir els orbitals híbrids (HOs).

<sup>15</sup>Cosa que explicaria la presència del moment dipolar molecular.

<sup>16</sup>Les 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.

enllaços simples, del que anomenem electrons  $\pi$ , que diem implicats en els enllaços múltiples:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_{\sigma}^0 + \left( \hat{\mathcal{H}}_{\pi}^0 + \hat{\mathcal{H}}_{\sigma\pi} \right) = \hat{\mathcal{H}}_{\sigma}^0 + \hat{\mathcal{H}}_{\pi} \quad (7.30)$$

on,

$$\begin{cases} \hat{\mathcal{H}}_{\sigma}^0 = -\frac{1}{2} \sum_{\mu}^{n_{\sigma}} \nabla_{\mu}^2 - \sum_{\mu}^{n_{\sigma}} \sum_{k}^K \frac{z_k}{r_{\mu k}} + \sum_{\mu < \nu}^{n_{\sigma}} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \\ \hat{\mathcal{H}}_{\pi}^0 = -\frac{1}{2} \sum_{\mu}^{n_{\pi}} \nabla_{\mu}^2 - \sum_{\mu}^{n_{\pi}} \sum_{k}^K \frac{z_k}{r_{\mu k}} + \sum_{\mu < \nu}^{n_{\pi}} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \\ \hat{\mathcal{H}}_{\sigma\pi} = \sum_{\mu}^{n_{\sigma}} \sum_{\nu}^{n_{\pi}} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \end{cases} \quad (7.31)$$

Definim l'operador monoelèctric  $\hat{h}_{\mu}^{core}$ :

$$\hat{h}_{\mu}^{core} = -\frac{1}{2} \nabla_{\mu}^2 - \sum_k^K \frac{z_k}{r_{\mu k}} + \sum_{\nu}^{n_{\sigma}} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \quad (7.32)$$

de manera que:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{\pi} &= \sum_{\mu}^{n_{\pi}} \hat{h}_{\mu}^{core} + \sum_{\mu < \nu}^{n_{\pi}} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \\ &= \sum_{\mu}^{n_{\pi}} \left( \hat{h}_{\mu}^{core} + \frac{1}{2} \sum_{\nu}^{n_{\pi}} \frac{\delta_{\mu\nu}}{r_{\mu\nu}} \right) \\ &= \sum_{\mu}^{n_{\pi}} \hat{H}_{\mu} \end{aligned} \quad (7.33)$$

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  $\hat{H}_{\mu}$  (polielectrònic). 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  $\pi$ -electrònica 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 detalls<sup>17</sup>. Afegim, però, algunes definicions importants.

<sup>17</sup>Vegeu e.g. Wagnière[8], Murrell i Harget[5], Pilar[6], etc., si esteu interessats a estudiar mètodes  $\pi$ -electrònics que inclouen, d'alguna manera, la correlació electrònica.



*Densitat de càrrega atòmica:* és la mesura de la quantitat de càrrega  $\pi$ -electrònica sobre un àtom:

$$q_A^\pi = \sum_i^{nocc} n_i |c_{iA}|^2 \quad (7.34)$$

on la suma s'estén als *nocc* orbitals moleculars (MOs) ocupats,  $n_i$  és l'ocupació del MO  $\phi_i$  i  $c_{iA}$  és el coeficient del AO  $\chi_A$  en el MO  $\phi_i$ .

*Ordre d'enllaç entre els àtoms A i B:*

$$P_{AB}^\pi = \sum_i^{nocc} n_i c_{iA}^* c_{iB} \quad (7.35)$$

*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 incloem el valor  $\beta$ , es corresponen amb els dobles enllaços l'estructura localitzada).

*Energia de la configuració electrònica*

$$E = \sum_i^{nocc} n_i \varepsilon_i \quad (7.36)$$

on  $\varepsilon_i$  és l'energia de l'orbital  $\phi_i$ .

*Moment dipolar de l'estructura  $\pi$ :*

$$\vec{\mu} = |e^-| \sum_A (q_A^\pi - 1) \vec{r}_A \quad (7.37)$$

on la suma s'estén a tots els nuclis.

*Moment de transició entre dos MOs  $\phi_j \rightarrow \phi_k$ :*

$$\mu_{jk} = |e^-| \langle \phi_j | \vec{r} | \phi_k \rangle = |e^-| \sum_{AB} c_{jA}^* c_{kB} \langle \chi_A | \vec{r} | \chi_B \rangle \quad (7.38)$$

En aquest punt, per raons de simplicitat, acceptem l'anomenada aproximació ZDO:

$$\langle \chi_A | \vec{r} | \chi_B \rangle = \langle \chi_A | \vec{r} | \chi_A \rangle \delta_{AB} \quad (7.39)$$

aleshores:

$$\mu_{jk} = |e^-| \sum_A c_{jA}^* c_{kA} \langle \chi_A | \vec{r} | \chi_A \rangle \quad (7.40)$$

Ara bé,  $\langle \chi_A | \vec{r} | \chi_A \rangle = \vec{r}_A$ , posició del nucli on està centrat l'orbital  $\chi_A$ . En resum:

$$\mu_{jk} = |e^-| \sum_A c_{jA}^* c_{kA} \vec{r}_A \quad (7.41)$$

*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  $\pi$ -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  $\beta$ ) són:

$$\begin{aligned} \Psi_6 &= |\phi_2 \phi_3^2 \rangle & -2\sqrt{2} \\ \Psi_5 &= |\phi_2^2 \phi_3 \rangle & -\sqrt{2} \\ \Psi_4 &= |\phi_1 \phi_3^2 \rangle & -\sqrt{2} \\ \Psi_3 &= |\phi_1 \phi_2 \phi_3 \rangle & 0 \\ \Psi_2 &= |\phi_1^2 \phi_3 \rangle & \sqrt{2} \\ \Psi_1 &= |\phi_1 \phi_2^2 \rangle & \sqrt{2} \\ \Psi_0 &= |\phi_1^2 \phi_2 \rangle & 2\sqrt{2} \end{aligned}$$

- Propietats de l'estat fonamental  $\Psi_0 = |\phi_1^2 \phi_2 \rangle$  (anomenem  $B$  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 ( $\beta$ )	$\bar{\nu}$ ( $\text{\AA}$ )
$\Psi_0 \rightarrow \Psi_1$	$\phi_1 \rightarrow \phi_2$	$\sqrt{2}$	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 (corriment al roig) si protonem naftalè. Mostreu que hi ha un efecte hipsocròmic (corriment al blau) si protonem azulè. Interpreteu aquests resultats amb l'ajut del mètode Hückel.
3. Quina posició del naftalè és més reactiva enfront de substitucions electrofíl·liques?
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 electrofíl·liques de benzè i les diverses possibles substitucions de l'hexatriè.

# Bibliografia

- [1] Fayard M., *Estructura electrónica de los átomos y de las moléculas simples*, Omega, Barcelona, 1974.
- [2] Kolos W., Adiabatic approximation and its accuracy, in *Advances in Quantum Chemistry*, 5:99.
- [3] Kolos W. i Wolniewicz L., *Rev. Mod. Phys.*, 35:473, 1963.
- [4] Lowe J. P., *Quantum Chemistry*, Academic Press, New York, 1993.
- [5] Murrell J.N. i Harget A.J., *Semiempirical self-consistent-field molecular orbital theory of molecules*, Wiley, London, 1972.
- [6] Pilar F.L., *Elementary Quantum Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 1968.
- [7] Spiegelmann F. Malrieu J.P. Maynau D. i Zurrú J.P., Mise au point: comprendre et traiter la corrélation électronique dans les atomes et les molécules, *Journal de Chimie Physique*, 83:69, 1986.
- [8] Wagnière G. H., *Introduction to elementary molecular theory and to semiempirical methods*, Spring-Verlag, Berlin, 1976.



## Capítol 8

# El sòlid ordenat: introducció a la teoria de bandes

En la present nota 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.

### 8.1 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,

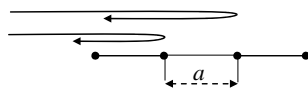


Figura 8.1: Reflexions de Bragg en un cristall monodimensional.

Per a que hi hagi difracció cal que les ones que reboten en el 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 estiguem en fase. Si anomenem  $\Delta t$  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:

$$\lambda = \frac{2a}{n}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

## 8.2 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 dóna lloc a funció d'ona  $\Psi = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$  on  $\vec{k}$  és l'anomenat vector d'ona. Adonem-nos que aquesta funció, que descriu ones viatgeres, és també pròpia de l'operador moment lineal  $\hat{p} = -i\hbar\nabla$ . En efecte,  $\hat{p}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = -i\hbar\nabla e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = \hbar\vec{k}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ . Tenim, doncs, que  $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ . I, de la relació de De Broglie,  $\lambda = \frac{h}{p}$ , concloem que:  $|\vec{p}| = \frac{h}{\lambda} = \hbar|\vec{k}|$ . És a dir,  $|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$ .

Per a normalitzar la funció escrivim:

$$1 = N^2 \int e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} dv = N^2 \int dv = N^2 V \rightarrow N = \frac{1}{\sqrt{V}}.$$

La funció d'ona queda:  $\Psi = \frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ , on  $V$  és el volum del cristall.

Per a un cristall monodimensional tindrem, en particular,  $\Psi = \frac{1}{\sqrt{L}}e^{ikx}$ .



### 8.2.1 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:

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

### 8.2.2 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:

$$\Psi(x) = \Psi(x + L) \Leftrightarrow e^{ikx} = e^{ik(x+L)} \implies e^{ikL} = 1$$

$$\implies kL = 2\pi m, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

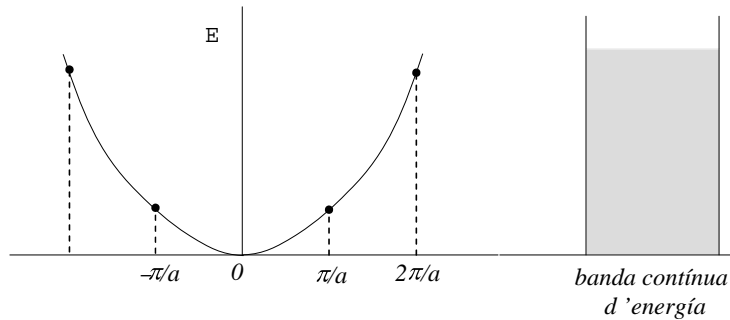
$$\text{Aleshores, } \Psi_m = \sqrt{\frac{1}{L}} e^{i2\pi mx/L}, \quad E_m = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 m^2, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

## 8.3 Discussió qualitativa sobre teoria de bandes.

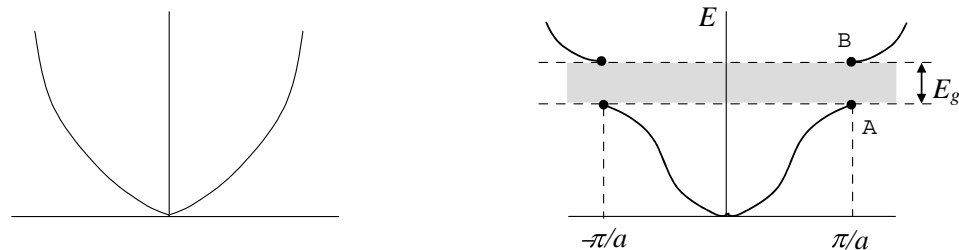
Si considerem els electrons completament lliures dins del metall, la relació entre el seu vector d'ona i la seua energia  $E = E(k)$  és simplement una paràbola. Els valors d'energia estan distribuïts des de zero fins infinit formant una banda contínua d'energia (Fig. 8.2):

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2, \quad k = \frac{2\pi}{L} (m_x, m_y, m_z), \quad m_i = 0 \pm 1 \pm 2, \dots$$

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

Figura 8.2: Electrò lliure: energia vs.  $k$ .

difracció. Aquesta ona sofreix la difracció si es compleix la condició de Bragg (en cas contrari, l'ona viatgera troba un medi transparent). L'esmentada condició s'escriu, com hem vist,  $2a = n\lambda = n\frac{2\pi}{k} \Rightarrow k = n\frac{\pi}{a}$  on  $n = 1, 2, 3, \dots$ . En altres paraules, les ones amb  $k \neq n\frac{\pi}{a}$  no "senten" la xarxa (transparència), però si  $k \approx n\frac{\pi}{a}$ , aleshores l'ona rebota (els estats de propagació estan prohibits), cosa que origina que en la paràbola  $E(k)$ , s'obrin finestres (gaps) d'estats prohibits (Fig. 8.3).

Figura 8.3: 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  $e^{\pm ikx}$  (ones amb la mateixa energia  $E = \frac{\hbar^2}{2m}k^2 = \frac{\hbar^2}{2m}(\frac{\pi}{a})^2$ ) es poden formar dues ones estacionàries també degenerades amb aquest valor d'energia:

$$\begin{aligned}\Psi_1 &= \sqrt{\frac{1}{L}}(e^{i\frac{\pi}{a}x} + e^{-i\frac{\pi}{a}x}) = \frac{2i}{\sqrt{L}} \sin \frac{\pi}{a}x \\ \Psi_2 &= \sqrt{\frac{1}{L}}(e^{i\frac{\pi}{a}x} - e^{-i\frac{\pi}{a}x}) = \frac{2}{\sqrt{L}} \cos \frac{\pi}{a}x\end{aligned}$$

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

$$V_{11} = \int \Psi_1 V(x) \Psi_1 dx = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{2V_0}{L} \int \sin(\frac{\pi}{a}x) \cos(\frac{2\pi}{a}x) \sin(\frac{\pi}{a}x) dx = V_0/2.$$

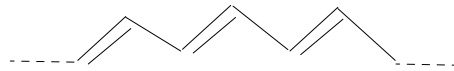
Anàlogament  $V_{22} = -V_0/2$  i  $V_{12} = V_{21} = 0$ . La substitució en el determinant ens proporciona les energies de primer ordre que són  $E^{(1)} = \pm V_0/2$ .

En altres paraules, mentre que l'estat  $\Psi_1$  és inestabilitzat amb una quantitat  $V_0/2$ , l'estat  $\Psi_2$  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 succeeix un altre salt, etc. Veiem que tots els valors d'energia entre  $0$  i  $(\frac{\hbar^2}{2m}(\frac{\pi}{a})^2 - V_0/2)$  estan permesos (primera banda), després l'interval  $(\frac{\hbar^2}{2m}(\frac{\pi}{a})^2 - V_0/2, \frac{\hbar^2}{2m}(\frac{\pi}{a})^2 + V_0/2)$  està prohibit (primer gap). A continuació hi ha una banda que comença en  $\frac{\hbar^2}{2m}(\frac{\pi}{a})^2 + V_0/2$ , etc.

## 8.4 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 8.4), 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 ocòrreguen 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:  $D_N = \frac{\sin(N+1)\theta}{\sin \theta}$ .

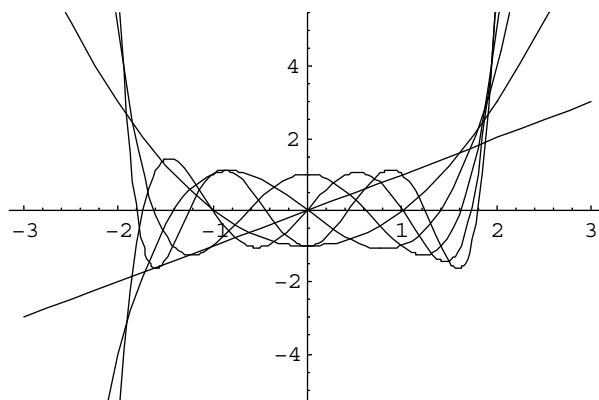


Figura 8.4: Representació gràfica dels primers polinomis de Tchebichev.

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  $4\beta$ .

```

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[πi/(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 ciclopolietilè conjugat i, en lloc dels AOs  $p_z$  centrats en els àtoms de carboni (denotem  $p_z(m)$  a l'AO  $p_z$  centrat en l'àtom  $m$ ), usem una base adaptada a la simetria  $C_N$  (vegeu més detalls en [4]),

$$\psi_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{m=0}^{N-1} e^{-i2\pi km} p_z(m) \quad (8.1)$$

Com  $C_N$  és un grup abelià totes les seues irreps són unidimensionals i cada element  $\psi_k$  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:

$$E_k = \langle \psi_k | h | \psi_k \rangle = \alpha + 2\beta \cos \frac{2\pi n}{N}; \quad n = 1, 2, 3, \dots, N-1. \quad (8.2)$$

En el límit  $N \rightarrow \infty$  l'expressió anterior proporciona la mateixa densitat d'estats que el cas límit del polietilè lineal.

## 8.5 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] Kittel Ch. *Introduction to solid state Physics*, John Wiley, New York 1996.
- [3] Pilar F.L., *Elementary Quantum Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 1968.
- [4] Planelles J. *Teoria de Grups de Simetria*, Col·lecció Material Docent, Publicacions de la Universitat Jaume I, Castelló, 1996.

# Apèndixs

## Apèndix A

# La radiació del cos negre

Presentar una descripció detallada de l'estat de l'art de la investigació sobre la radiació del cos negre serà objecte d'una lliçó a l'assignatura (optativa) de *Termodinàmica Estadística*. Per aquest motiu ens limitarem ací tan sols a comentar alguns aspectes de la situació de la física a l'any 1900, els imprescindibles per a fer sentir la necessitat d'una teoria nova, i fer una breu referència a la primera demostració de Planck de la fórmula per a la densitat de radiació del cos negre.

Es ben conegut que la teoria quàntica té el seu origen en els estudis sobre la radiació del cos negre. Una primera pregunta que sorgeix, la resposta de la qual no sol venir explicada als llibres de física, és: per què l'any 1900 tothom estudiava la radiació del cos negre?

*... the first step towards a new microphysics started ... from routine measurements of the radiation of a heated object ... for the purpose of developing a reliable light standard ...*

*... F. Kohlraush, at that time President of the Imperial Institute of Physics and Technology, emphasized the economic importance of such measurements: The economic significance of such work is apparent when we consider that Germany pays lighting costs that are roughly estimated at hundred of millions of marks per year.<sup>1</sup>*

Aquesta nota històrica ens ajuda a tenir una estimació de la gran quantitat

---

<sup>1</sup>Eckert M. and Schubert H., *Cristals, Electrons, Transistors*. American Institute of Physics, New York 1990.

d'informació experimental i contribucions científiques rellevants sobre el comportament radiatiu d'un cos calent. El fet que l'esmentada investigació fos un repte tan gran ens fa intuir que alguna cosa no funcionava bé en la física convencional de 1900: semblava que la física era incapaç de donar resposta vàlida a un problema, la solució del qual significava enormes beneficis econòmics.

Una altra cosa rellevant en la presentació de la nova física és el caràcter empíric de la primera llei quàntica. El propi Planck, en el discurs de concessió del Nobel, es refereix a la seua llei de distribució com *an interpolation formula resulted from a lucky guess*. De fet, Planck trobà la fórmula per interpolació<sup>2</sup>, ... i s'hi trobà després enfront del gran repte de la seua demostració.

Planck va imaginar que les parets de la cavitat radiant (o cos negre) estan formades per àtoms, els quals, en calfar-se, es posen a vibrar, i aquests oscil·ladors són els que emeten i absorbeixen radiació electromagnètica. Per a descriure el comportament macroscòpic d'una col·lectivitat tan immensa d'oscil·ladors calia fer un tractament mecano-estadístic. Aleshores, Planck es va adonar que podia deduir la seua fórmula si afegia una restricció addicional. L'únic problema consistia en el fet que l'esmentada restricció ni tenia massa trellat ni hi havia cap manera de justificar-la.

*Els oscil·ladors sols poden absorbir o emetre energia en paquets discrets.*

Durant molt de temps Planck va tractar, en va, de rededuir la seua fórmula evitant aquesta hipòtesi. Potser fou Einstein qui primer acceptà la hipòtesi de Planck con una hipòtesi fonamental i no com una manera enginyosa de trobar la fórmula de la radiació del cos negre. De fet, al seu treball sobre l'efecte fotoelèctric, vegeu l'apèndix E, Einstein no sols acceptà la hipòtesi de Planck d'intercanvi d'energia en paquets discrets, sinó que anà més enllà: acceptà l'existència real dels paquets d'energia com els components bàsics de la radiació electromagnètica.

---

<sup>2</sup>Val la pena que mireu la pàgina 6 de Pilar, F.L., *Elementary Quantum Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 1968, on s'hi indueix el lector a triar una interpolació empírica que condueix a la llei de Planck.

## A.1 Primera demostració de Planck de la fórmula del cos negre

Un cos negre és un objecte que pot absorbir i emetre radiació de la mateixa manera per a qualsevol freqüència. Una caixa de no importa quin material però fofa i amb una petita obertura, per on enregistrar la radiació que s'emet a una determinada temperatura i per a una determinada freqüència, és un cos negre (per a mesurar una determinada freqüència fem passar el feix de llum que surt de la caixa a través d'un prisma i mesurem la intensitat en un determinat angle). L'observació que la densitat de radiació enregistrada és independent del material amb què fem el *cos negre* va fer pensar que l'estudi d'aquesta radiació donaria lloc a lleis generals no lligades a cap material concret.

El primer intent d'interpretar la fórmula de la densitat de radiació del cos negre es deu a Lord Rayleigh. Aquest es va adonar que dins d'una caixa en equilibri tèrmic (en aquestes condicions s'enregistra l'espectre) sols hi podien haver ones estacionàries i que per a unes dimensions de la caixa donades no totes les freqüències poden interferir constructivament per generar ones estacionàries.

Podem determinar quines freqüències donen lloc a ones estacionàries en una caixa cúbica de costat  $L$  i el nombre d'aquestes que hi ha en el rang de freqüències entre  $\nu$  i  $\nu + d\nu$ . A la següent secció veurem que el nombre de freqüències entre  $\nu$  i  $\nu + d\nu$  per unitat de volum ve donat per:

$$dn_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} d\nu \quad (\text{A.1})$$

Lord Rayleigh va considerar el principi clàssic d'equipartició i assignà una energia  $kT$  a cada ona present. Aleshores l'energia en la unitat de volum per a una freqüència  $\nu$ ,  $dw_\nu$ , queda simplement  $dw_\nu = 8\pi\nu^2 kT/c^3 d\nu$ , i la densitat de radiació,  $u_\nu = dw_\nu/d\nu$ , que en resulta és:

$$u_\nu = \frac{8\pi\nu^2 kT}{c^3} \quad (\text{A.2})$$

Aquesta fórmula interpreta correctament les dades experimentals en el rang de baixes freqüències però prediu un creixement continuat de la densitat en créixer la freqüència, cosa que discrepa enormement del que s'observa experimentalment.

El principi d'equipartició deriva del tractament estadístic de grans col·lectivitats i ens proporciona, a una temperatura determinada, el valor mitjà de l'energia. En el cas considerat, el valor mitjà de l'energia dels oscil·ladors de freqüència  $\nu$  que constitueixen la radiació electromagnètica.

Planck es va adonar que si permetem que totes les energies siguin possibles, aquest valor mitjà és aquell que precisament ens diu el principi d'equipartició:

$$\bar{\epsilon} = \frac{\int_0^{\infty} \epsilon e^{-\epsilon/kT} d\epsilon}{\int_0^{\infty} e^{-\epsilon/kT} d\epsilon} = \frac{(kT)^2}{kT} = kT \quad (\text{A.3})$$

i que, aleshores, inexorablement obtenim una fórmula incorrecta, excepte a baixes freqüències. Aleshores va provar a veure quina fórmula obtenia si en lloc de permetre que l'energia fos qualsevol nombre real positiu, aquesta fos qualsevol nombre natural positiu. Cal adonar-se però que mentre que permetre que l'energia siga qualsevol nombre real no presenta cap problema d'unitats, si que el presenta si sols permetem els nombres naturals (en quines unitats d'energia  $\epsilon = 0, 1, 2, 3, \dots$ ?). Podem evitar aquest problema d'unitats si escrivim  $\epsilon = a n$  on  $n = 0, 1, 2, 3, \dots$  i  $a$  és una constant amb dimensions d'energia. Amb aquesta fórmula, proporcional als nombres naturals, obtenim un valor mitjà per a la energia,

$$\bar{\epsilon} = \frac{\sum_0^{\infty} \epsilon e^{-\epsilon/kT}}{\sum_0^{\infty} e^{-\epsilon/kT}} = \frac{\sum_0^{\infty} a n x^n}{\sum_0^{\infty} x^n} = a x \frac{\sum_0^{\infty} n x^{n-1}}{\sum_0^{\infty} x^n}, \quad (\text{A.4})$$

on  $x = e^{-a/kT}$ .

Efectuant la divisió  $1/(1-x)$  comprovem que  $1/(1-x) = \sum_0^{\infty} x^n$ . A més a més, si ens adonem que el numerador en Eq. (A.4) és la derivada del denominador, concloem que:

$$\bar{\epsilon} = a x \frac{(1/(1-x))'}{1/(1-x)} = a \frac{x}{1-x} = a \frac{1}{1/x - 1} = a(x^{-1} - 1)^{-1} = a(e^{a/kT} - 1)^{-1} \quad (\text{A.5})$$

Aleshores tenim que:

$$u_{\nu} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} a (e^{a/kT} - 1)^{-1} \quad (\text{A.6})$$

Aquesta fórmula s'ajusta perfectament als resultats experimentals en tot el rang de freqüències si fem que  $a$  siga proporcional a la freqüència:  $a = h\nu$ . La

constant de proporcionalitat  $h$  té dimensions i serà un paràmetre a ajustar. Podem constatar que no importa ni quines freqüències ni quines temperatures considerem, aquest valor  $h$  sempre surt el mateix, convertint-se així en una constant universal.

Cal dir que la demostració anterior, tal i com va escriure el mateix Planck en una carta a Robert Williams, no el va convèncer en el sentit de ser una veritable explicació teòrica. Citant les seues pròpies paraules: *el que vaig fer fou un acte de desesperació. Tenia la fórmula que explicava l'equilibri radiació-matèria i sabia que la física clàssica no en podia donar una explicació... l'assumció de valors discrets  $\epsilon = nh\nu$  per a l'energia fou una suposició purament formal, en la qual, en realitat, no hi vaig pensar massa.* (Com havíem dit abans, una sòlida interpretació teòrica de la fórmula fou proporcionada anys més tard per Einstein, fent ús de mètodes estadístics per a partícules bosòniques).

## A.2 Demostració de l'equació (A.1).

Les ones electromagnètiques són ones transversals (oscil·lació perpendicular a la propagació) i presenten, en conseqüència, dues possibles polaritzacions degenerades per a cada freqüència. Aquest factor 2 caldrà tenir-lo en compte després.

Una ona transversal en la direcció  $x$  la podem escriure  $F(x) = A \sin kx$ , on  $k = 2\pi/\lambda$ . La condició de ser estacionària en una caixa unidimensional de longitud  $L$  implica que l'amplitud siga zero en els extrems de l'esmentada caixa:  $F(0) = 0$ ;  $F(L) = 0$ . La primera condició sempre és satisfeta, la segona tant sols si  $kL = n\pi$ ,  $n = 1, 2, 3, \dots$ . Aleshores no totes les ones poden interferir en una caixa unidimensional per a formar ones estacionàries. Sols ho poden fer aquelles amb  $k = n\pi/L$ , és a dir aquelles amb  $\lambda = 2L/n$  o amb  $\nu = nc/(2L)$ .

Si considerem que la ona es desplaça en una direcció marcada pel vector  $\vec{r}$ , aleshores l'amplitud cal escriure-la  $F(\vec{r}) = A \sin \vec{k}\vec{r}$ , on  $|k| = 2\pi/\lambda$ , amb  $\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$ . La condició de ser estacionària en una caixa cúbica de costat  $L$  implica que l'amplitud siga zero en els extrems de l'esmentada caixa. En particular:  $F(x = L, 0, 0) = 0$ ,  $F(0, y = L, 0) = 0$  i  $F(0, 0, z = L) = 0$ . La primera condició és satisfeta si  $k_x L = n_x \pi$ ,  $n_x = 1, 2, 3, \dots$ . La segon si

$k_y L = n_y \pi$ ,  $n_y = 1, 2, 3, \dots$ , i la tercera si  $k_z L = n_z \pi$ ,  $n_z = 1, 2, 3, \dots$  (per a més detalls vegeu e.g. la Física volum II: Campos y Ondas de Alonso-Finn pag. 907-917). Aleshores, les ones estacionàries venen etiquetades pel vector  $\vec{k} = \frac{\pi}{L}(n_x, n_y, n_z) = \frac{\pi}{L}\vec{n}$  i, des de  $\lambda = 2\pi/|k|$ , concloem que aquestes ones tindran  $\lambda = 2L/|n|$  i  $\nu = c/\lambda = c|n|/(2L)$ .

Calculem el nombre d'ones amb  $\nu < \nu_0$ , i.e. amb  $|n| < |n_0|$ . Amb aquesta finalitat representem  $n_x$ ,  $n_y$ ,  $n_z$  en els tres eixos cartessians i per a tots el valors naturals positius dibuixem punts que representen els possibles valors d' $\vec{n}$ . Comptar quants punts hi ha dintre d'una esfera de radi  $|n_0|$  ens diu el nombre de possibles ones estacionàries amb  $|n| < |n_0|$ , i.e.  $\nu < \nu_0$  (en realitat cal considerar tant sols l'octant positiu d'aquesta esfera, atès que sols permetem valors positius de les components d'  $\vec{n}$ ). Els punts dibuixats formen una xarxa de petits cubs de costat unitat i, per tant, de volum unitat. Cada petit cub té vuit vèrtex (els punts són els vèrtex!) i cada vèrtex està compartit per vuit cubs, aleshores hi ha el mateix nombre de cubs que de punts. El nombre de cubs, i per tant el nombre de punts, atès que cada cub té un volum unitat, coincideix amb el volum de l'octant de l'esfera. El nombre d'ones és el doble perquè cal comptar les dues possibles polaritzacions. Aleshores,

$$dN_{\nu < \nu_0} = 2 \cdot \frac{1}{8} \frac{4}{3} \pi |n|^3 = \frac{1}{3} \pi \frac{8L^3}{c^3} \nu^3 \quad (\text{A.7})$$

El nombre d'ones estacionàries per unitat de volum i freqüència entre entre  $\nu$  i  $\nu + d\nu$  el calculem dividint pel volum  $L^3$  i derivant respecte  $\nu$ :

$$dn_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} d\nu. \quad (\text{A.8})$$



## Apèndix B

# Quantificació de l'acció. Postulat de Bohr. Model de Bohr

### B.1 Quantificació de l'acció. Postulat de Bohr

Potser l'article de Bohr<sup>1</sup> siga un dels articles de la vella teoria quàntica, *old quantum mechanics*, més difícils de *digerir*. El propi Bohr escriu: *While there obviously can be no question of a mechanical foundation of the calculations given in this paper . . .* Tanmateix el model d'àtom de Bohr és trivialitzat en molts textos, i quasi unànimement introduït a partir del postulat del moment angular. En un llibre de la seriositat del Pilar<sup>2</sup> podem llegir: *In 1913 Bohr . . . noting that the dimensions of Planck's constant were those of angular momentum . . . postulated that the angular momentum of the orbiting electron was quantized in units  $\hbar = h/2\pi$ .*

L'únic lloc on Bohr fa referència al moment angular en el seu article diu, però: *If we assume that the orbit of the electron in the stationary state is circular, the result of the calculations on p. 5 can be expressed by the simple condition: that the angular momentum . . . is equal to an entire multiple of a universal value . . .* De fet, la forma en què Bohr introdueix el seu model és a partir de les dues fórmules següents:  $E_2 - E_1 = h\nu$  i  $E_n = -\frac{1}{2}nh\nu$ , mentre que la quantificació del moment angular la presenta com un resultat.

---

<sup>1</sup>Bohr N., *Philosophical Magazine*, 26:1, 1913.

<sup>2</sup>Pilar, F. L., *Elementary Quantum Chemistry*, McGraw-Hill, Ney York, 1968.

La pregunta és per què hi ha tants llocs que presenten la quantificació del moment angular com punt de partida? Crec que el motiu és pura simplicitat expositiva. Seria desitjable, però, que si es tria aquest camí, s'avisara els lectors que s'hi presenta realment una reformulació del treball original. Tanmateix, pense que seria millor presentar aquest principi a la manera que ho fa Sommerfeld<sup>3</sup> que presentem tot seguit:

L'energia d'un oscil·lador harmònic simple monodimensional s'escriu:

$$E = \frac{p^2}{2m} + 2\pi^2 m\nu^2 q^2 \quad (\text{B.1})$$

A l'espai de fases  $(p, q)$ , l'equació (B.1) representa una el·lipse d'àrea  $E/\nu$ <sup>4</sup>. 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  $h$ <sup>5</sup>. Però l'àrea d'una el·lipse podem calcular-la per integració a l'espai de fases,  $\oint p dq$ . Aleshores, tenim que:

$$\left( \oint p dq \right)_n - \left( \oint p dq \right)_{n-1} = h \quad (\text{B.2})$$

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

$$\oint p dq = nh \quad (\text{B.3})$$

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

$$nh = \oint p dq = \oint p r d\theta = L \int d\theta = 2\pi L \quad (\text{B.4})$$

$$L = n\hbar$$

on (B.4) és l'anomenat postulat de Bohr.

<sup>3</sup>Sommerfeld A., *Ann. dePhys.*, 51:1, 1916; Yourgran, W. and Mandelstam S. *Variational Principles in Dynamics and Quantum Theory*, Dover, Ney York, 1968.

<sup>4</sup>Recordem 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  $A = \pi r_1 r_2 = \pi \frac{r^2}{a}$ .

<sup>5</sup>Per aquest motiu, en mecànica estadística s'assigna una àrea  $h$  a la regió de l'espai de fases on l'energia és constant.

## B.2 Model de Bohr

Presentarem ara el model de Bohr d'una manera semblant a com l'autor el presenta al seu article. Farem ús del seus mateixos apriorismes, encara que suavitzarem i reorganitzarem el raonament intentant facilitar la seua comprensió.

Començarem fent referència als experiments de Rutherford els quals suggereixen que els àtoms presenten concentrada la quasi totalitat de la seua massa en una fracció insignificant del volum que ocupen. En certa manera com el sistema solar, on el Sol posseeix quasi tota la massa del sistema solar concentrada en una regió relativament petita, ubicada en un dels focus de les òrbites que recorren la resta d'astres del sistema. Aquestes òrbites estacionàries són quasicirculars (planetes interiors) o el·líptiques (planetes exteriors).

La naturalesa elèctrica de la matèria no permet, però, l'establiment del paralelisme de l'àtom, on actuen forces elèctriques, i el sistema solar, on les forces que actuen són de tipus gravitacional. El motiu deriva de l'electrodinàmica clàssica: una càrrega en moviment genera un camp elèctric i un camp magnètic perpendiculars. Podem realitzar un treball sobre una càrrega accelerant-la i desaccelerant-la de manera que realitze un moviment oscil·lant de freqüència  $\nu$ . La càrrega oscil·lant genera un camp electromagnètic oscil·lant de la mateixa freqüència (radiació electromagnètica, REM) que, en propagar-se, dissipa, a través de l'espai, el treball que estem efectuant sobre ella.

Un electró que orbita amb una freqüència angular  $\omega$  al voltant del nucli és també una càrrega que efectua un moviment periòdic de freqüència angular  $\omega$  i que, aleshores, emet una REM d'aquesta mateixa freqüència. En aquest cas, però, no hi ha l'experimentador realitzant un treball que compensa l'emissió d'energia. En conseqüència, l'electró va perdent paulatinament l'energia que va emetent, frenant la seua velocitat i precipitant-se cap al nucli seguint un moviment en espiral.

Amb l'objecte de reconciliar aquesta descripció clàssica de col·lapse atòmic i l'evidència d'estabilitat atòmica, podem *postular* que hi ha algun mecanisme en sistemes microscòpics que permet la no dissipació d'energia en forma de radiació amb la consegüent existència d'òrbites estacionàries. El model de Bohr admet l'existència d'aquestes òrbites com un *postulat*, sense explicar quin és

el mecanisme que els permet existir.

Considerem ara l'espectre discret de l'hidrogen, reproducible des de la fórmula empírica  $\bar{\nu} = R_H(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2})$  (on  $n_1, n_2 \in N$  i  $R_H$  és la constant de Rydberg) i l'espectre continu (teòric) que prediu l'electrodinàmica clàssica. Com acabem de dir, l'electrodinàmica estableix que l'electró emet REM de la mateixa freqüència que la oscil·lació que efectua. Que en començar a emetre REM perd un poc d'energia. En perdre energia es frena lleugerament ralentitzant la seua oscil·lació. Aleshores emet una REM de freqüència lleugerament menor. Aleshores continua perdent energia, ralentitzant-se i ementent REM cada vegada d'una freqüència menor. En altres paraules, emet un espectre continu de freqüències.

L'observació de l'espectre experimental ens fa veure una successió de línies discretes que cada volta estan més pròximes les unes a les altres. Tot i ser discret, l'espectre té una zona molt densa. Podem pensar que la descripció clàssica és una *envolupant*, una visió *borrosa* del que passa realment.

Acceptada l'existència d'òrbites estacionàries, podem imaginar que l'aproximació de l'electró al nucli es fa d'òrbita en òrbita, de manera discreta, però que, excepte unes poques òrbites<sup>6</sup>, la resta tenen freqüències molt similars. Quan entre dues òrbites de freqüències molt pròximes es realitza una transició, s'emet una REM d'una freqüència que la teoria clàssica iguala a la freqüència de rotació. Podem pensar que, en realitat, el que observem és una valor mitjà de les freqüències de les dues òrbites implicades en la transició:  $\omega_{REM} = \frac{1}{2}(\omega_{n+1} + \omega_n)$ . Com resulta que  $\omega_{n+1} \approx \omega_n$ ,  $\omega_{REM} \approx \omega_n$ .

Si considerem que ionitzem un àtom d'hidrogen, en el qual l'electró ocupava la  $n$ -èsima òrbita i assignem que el zero d'energia a l'electró lliure, direm que la ionització des de l'òrbita  $n$  comporta l'absorció d'una REM de freqüència angular  $\omega_{REM} = \frac{1}{2}(\omega_n + 0) = \frac{\omega_n}{2}$ . Si acceptem que l'energia emesa en forma de REM està relacionada amb  $\omega_{REM}$  per la fórmula de Plank<sup>7</sup>  $E_{REM} = n\hbar\omega_{REM}$ , com que  $E_\infty = 0$ , tenim que

<sup>6</sup>Les transicions entre les quals donen lloc a les primeres i ben separades ratlles de l'espectre.

<sup>7</sup>Aquest és un punt especialment fosc de l'article de Bohr, com el mateix autor reconeix. Podem, però, replantejar la qüestió d'una altra manera: en arrancar un electró des d'un nivell d'energia  $E_n$  s'emet una REM d'energia  $E_{REM} = -E_n$  (atès que assumim com energia de referència l'energia de l'ió). Podem preguntar-nos quina és la relació entre  $E_{REM}$  i la

$$E_n = -n\hbar\omega_{REM} = -\frac{1}{2}n\hbar\omega_n \quad (\text{B.5})$$

L'energia de l'  $n$ -èsima òrbita pot calcular-se com suma d'energia cinètica (T) i potencial (V). En aquest punt assumirem, com fa Bohr, el model d'òrbites circulars, amb la finalitat de treballar amb una fórmula d'energia potencial simple:

$$\begin{cases} T_n = \frac{L_n^2}{2I_n} = \frac{L_n\omega_n}{2} \\ V_n = -\frac{e^2}{r_n} \end{cases} \quad (\text{B.6})$$

El teorema del virial<sup>8</sup> diu que  $T = -\frac{1}{2}V$ , aleshores,

$$\begin{aligned} E_n &= T_n + V_n = -\frac{1}{2}V_n + V_n = \frac{V_n}{2} = T_n - 2T_n = -T_n \\ E_n &= -\frac{1}{2}mv_n^2 = \frac{m\omega_n^2 r_n^2}{2} = -\frac{L_n\omega_n}{2} \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

Equació que, amb (B.5), permet concloure que  $-\frac{1}{2}\hbar n\omega_n = -\frac{1}{2}L_n\omega_n$ , amb la qual cosa obtenim l'anomenat *postulat de Bohr*:

$$L_n = n\hbar \quad (\text{B.8})$$

(tot i com s'acaba de mostrar, no s'ha presentat, en realitat, com un postulat sinó com una conseqüència a partir d'altres hipòtesis "més intuïtives".)

---

freqüència  $\omega_n$  de l'electró en la  $n$ -èsima òrbita. Podem deixar la resposta indeterminada:

$$\frac{E_{REM}}{\hbar\omega_n} = f(n)$$

(Noteu que la relació no serà la mateixa si ionitzem des de dues òrbites diferents. Per això la fracció serà, en general, una funció de l'òrbita  $n$  des de la qual ionitzem).

Si refem el càlcul d'aquest apèndix però assumim  $E_n = f(n)\hbar\omega_n$  en lloc de  $E_n = \frac{n}{2}\hbar\omega_n$  obtenim:

$$\begin{aligned} L_n &= 2f(n)\hbar \\ E_n &= -\frac{R_H}{4} \frac{1}{f(n)^2} \end{aligned}$$

La comparació del darrer resultat amb la fórmula empírica de Balmer-Ritz ens fa concloure que  $f(n) = n/2$ . Aleshores podem reinterpretar la fórmula  $E_{REM} = \frac{1}{2}n\hbar\omega_n = n\hbar\omega_{REM}$  com una proporció  $E_{REM}/\omega_n$  i **no** com que es produeixen  $n$  fotons idèntics de freqüència  $\omega_n/2$ . De fet, l'emissió de cada fotó implica una disminució d'energia de l'electró, cosa que implica un canvi d'òrbita. És a dir, un canvi de freqüència, motiu pel qual el següent fotó que s'emet ja no seria idèntic a l'anterior, amb la qual cosa entrariem en una contradicció.

<sup>8</sup>Podem comprovar-lo en aquest cas. A una òrbita estacionària hi ha equilibri entre forces centrífugues i centrípetes:  $\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{r^2}$ . Aleshores,  $2T = -V$ .

Si tornem sobre (B.7), amb ajuda de (B.8) podem escriure que  $E_n = -T_n = -\frac{L_n^2}{2I_n} = -\frac{n^2\hbar^2}{2I_n} = -\frac{n^2\hbar^2}{2mr_n^2} = \frac{V_n}{2} = -\frac{e^2}{2r_n}$ , aleshores,

$$r_n = \frac{\hbar^2 n^2}{me^2} \quad (\text{B.9})$$

$$E_n = -\frac{e^2}{2r_n} = -\frac{me^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}; n = 1, 2, 3 \dots \quad (\text{B.10})$$

Si expressem l'energia en unitats d'inversa de longitud d'ona:

$$E_n = -\frac{me^4}{2\hbar^2 hc} \frac{1}{n^2} = -R_H \frac{1}{n^2} \quad (\text{B.11})$$

L'equació (B.11) serveix com definició de la constant  $R_H$  de Rydberg. A partir de (B.11) resulta immediat que:

$$E_{n_2} - E_{n_1} = R_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (\text{B.12})$$

que coincideix amb la fórmula empírica de Balmer-Ritz si assumim que:

$$\hbar\omega_{REM} = E_{n_1} - E_{n_2}$$

Considerem ara la transició  $n \rightarrow n+1$  per a un valor  $n = N$  (on  $N$  representa un estat corresponent a la zona densa de l'espectre). Tenim que:

$$\lim_{n \rightarrow N} (E_{n+1} - E_n) = \lim_{n \rightarrow N} R_H \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{(n+1)^2} \right) = R_H \frac{2}{N^3} \quad (\text{B.13})$$

on hem rebutjat infinits d'ordre inferior enfront d'infinits superiors en sumes i restes.

A partir de les equacions (B.5) i (B.11) obtenim:

$$\omega_n = \frac{2R_H}{\hbar n^3} \quad (\text{B.14})$$

Aleshores, des de (B.13) i (B.14) concloem que:

$$\lim_{n \rightarrow N} (E_{n+1} - E_n) = R_H 2 \frac{\hbar\omega_n}{2R_H} = \hbar\omega_n \quad (\text{B.15})$$

La freqüència mijana de les òrbites  $n$  i  $n+1$  és:

$$\omega_{REM} = \lim_{n \rightarrow N} \frac{1}{2} (\omega_n + \omega_{n+1}) = \frac{2R_H}{\hbar N^3} = \omega_n \quad (\text{B.16})$$

Aleshores concloem que  $\lim_{n \rightarrow N} (E_{n+1} - E_n) = \hbar\omega_{REM}$ . Amb la qual cosa veiem que hi ha un sol fotó emetent quan es realitza la transició.

En general considerem que les transicions entre estats són monofotòniques. Aquesta hipòtesi permet un acord entre la teoria presentada i les sèries espectrals de l'hidrogen. La fórmula  $-E_n = \frac{n}{2}\hbar\omega_n$  cal que siga interpretada com que la relació  $E_n/\omega_n$  és precisament  $\frac{n\hbar}{2}$  i **no** com que hi ha una absorció d' $n$  fotons de freqüència  $\omega_n/2$  durant el proces d'ionització.

### B.3 Presentació actual del Model de Bohr per a l'àtom d'hidrogen

Partim de la hipòtesi d'òrbites circulars estacionàries de radi  $r$  en les que l'energia d'atracció protó electró està compensada per la força centrífuga:

$$\frac{mv^2}{r} = k \frac{e^2}{r^2} \quad (\text{B.17})$$

i on el moment angular està quantificat:

$$L = n\hbar. \quad (\text{B.18})$$

Reescrivint l'eq. (B.17) en la forma  $mv^2r = ke^2$ , tenint en compte l'eq. (B.18) i que en una òrbita circular  $L^2 = m^2v^2r^2$ , deduïm que el radi  $r$  de l'òrbita ha de ser,

$$r = \frac{\hbar^2}{kme^2}n^2 = a_0n^2 \quad (\text{B.19})$$

on  $a_0$  és l'anomenat radi de Bohr (unitat atòmica de longitud).

L'energia total de l'electró, suma d'energia cinètica i potencial resulta, amb eq. (B.17),

$$E = T + V = \frac{1}{2}mv^2 - k \frac{e^2}{r} = -k \frac{e^2}{2r} \quad (\text{B.20})$$

Finalment, eq. (B.19) permet escriure

$$E = -\frac{ke^2}{2a_0} \frac{1}{n^2} \quad (\text{B.21})$$

que justifica l'equació empírica de les sèries de Lyman, Balmer, Paschen, Brackett i Pfund de l'espectre de l'àtom d'hidrogen:

$$E_{n_2} - E_{n_1} = R_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right). \quad (\text{B.22})$$



## Apèndix C

# Dualitat ona-corpúscle. Hipòtesi de De Broglie

L'origen de la dualitat ona-corpúscle el trobem als treballs d'Einstein. En aquests treballs, però, la dualitat fa referència exclusivament al possible comportament corpuscular de la radiació electromagnètica. Einstein era conscient de la gran evidència en favor d'una imatge contínua de la radiació, però va pensar que tal evidència hauria de tenir el seu origen en mitjanes temporals (observacions no instantànies) i per això, els fenòmens instantanis d'emissió i absorció donaven lloc a una fenomenologia distinta. Al seu treball sobre l'efecte fotoelèctric (1905), vegeu l'apèndix E, tot i que no ho fa explícitament, podem dir que defineix el fotó, o partícula lumínica d'energia  $h\nu$ , com la unitat bàsica de la radiació electromagnètica de freqüència  $\nu$ . L'observació de la dispersió de raigs X per la matèria (Compton, 1923. vegeu l'apèndix E) fou un reforçament de l'existència *real* dels fotons. Compton atribuï fins i tot moment lineal  $p = \frac{h\nu}{c}$  als fotons, a més a més d'energia.

Però el gran salt en la direcció recíproca el fa De Broglie entre 1923 i 1925. Ell considerà el doble caràcter (corpúscular i ondulatori) de la radiació electromagnètica com un fenomen ben establert, i es proposà estendre aquesta dualitat als electrons i altres partícules. Va suposar que acompanyant tota partícula de moment lineal  $p$  i energia  $E$ , hi havia un moviment ondulatori de freqüència  $\nu$ . Podem representar el moviment ondulatori, de freqüència definida  $\nu$ , mitjançant la funció d'ona complexa:

$$\Psi = A \exp(i\phi) \tag{C.1}$$

on

$$\phi = kx - \omega t \quad (\text{C.2})$$

s'anomena fase de l'ona,  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$  i  $\omega = 2\pi\nu$ .

En segon lloc va considerar que la fase és un invariant, és a dir, que si la fase té un cert valor al punt  $x'$  en l'instant  $t'$  d'un sistema de referència mòbil  $S'$  que veu la partícula en repòs, ha de tenir el mateix valor al punt  $x$  en l'instant  $t$  d'un sistema de referència fix  $S$ .

Si respecte  $S'$  el sistema està en repòs, el moviment ondulatori no es propaga per l'espai, és a dir,  $k' = 0$ . Respecte  $S'$  l'energia del sistema és  $E = m_0c^2$  (vegeu apèndix D). Finalment, De Broglie va assumir la validesa de la fórmula de Planck  $E = h\nu' = \hbar\omega'$ .

Igualant les fases tenim, doncs:

$$kx - \omega t = -\omega't' = -\frac{m_0c^2}{\hbar}t' \quad (\text{C.3})$$

Amb l'equació (D.2c) de l'apèndix D, que relaciona  $t$  i  $t'$ , i anomenant  $\beta = \frac{v}{c}$ , tenim:

$$kx - \omega t = -\frac{m_0c^2}{\hbar} \frac{t - xv/c^2}{\sqrt{1 - \beta^2}} = \frac{v/c^2}{\sqrt{1 - \beta^2}} \frac{m_0c^2}{\hbar} x - \frac{m_0c^2}{\hbar\sqrt{1 - \beta^2}} t \quad (\text{C.4})$$

La relació (C.4) ha d'ésser vàlida per a qualsevol  $x$  i  $t$ . Concloem doncs que:

$$k = \frac{m_0v/\hbar}{\sqrt{1 - \beta^2}} \quad ; \quad \omega = \frac{m_0c^2/\hbar}{\sqrt{1 - \beta^2}} \quad (\text{C.5})$$

Cal adonar-se que la velocitat de l'ona,  $v_p = \lambda\nu = \frac{\omega}{k} = \frac{c^2}{v}$  és superlumínica (!). Però açò no vol dir que la velocitat de grup  $v_m$  (velocitat de transmissió de senyal o d'energia) siga superlumínica. De fet, si acceptem l'equivalència relativista entre massa i energia, caldria esperar una velocitat de grup  $v_m = v$ , on  $v$  és la velocitat de la partícula. En efecte:

$$v_m = \frac{d\omega}{dk} = \frac{d\omega}{dv} \frac{dv}{dk} \quad (\text{C.6})$$

Amb les equacions (C.5) arribem a:

$$\frac{d\omega}{dv} = \frac{m_0}{\hbar} \frac{v}{(1 - \beta^2)^{3/2}} \quad ; \quad \frac{dv}{dk} = \frac{\hbar}{m_0} \frac{(1 - \beta^2)^{3/2}}{(1 - \beta^2) + (\frac{v}{c})^2} \quad (\text{C.7})$$

La substitució de les equacions (C.7) en l'equació (C.6) demostra que  $v_m = v$ . En altres paraules, si les ones no són perfectament monocromàtiques, juntament amb la partícula hauria de desplaçar-se una regió contenint una pertorbació ondulatoria (una pulsació).

Tornant a l'equació (C.5a) trobem que:

$$\frac{2\pi}{\lambda} = k = \frac{2\pi}{h}mv = \frac{2\pi}{h}p \rightarrow p = \frac{h}{\lambda} \quad (\text{C.8})$$

famosa relació entre el moment lineal de la partícula i la longitud d'ona del moviment ondulatori associat.

Com el raonament anterior no ha fet cap hipòtesi sobre el valor de la massa en repòs  $m_0$ , tot això té validesa en el cas particular  $m_0 = 0$  del fotó. Amb la qual cosa la unificació és completa.

De Broglie desenvolupà, com a conseqüència, una prometedora interpretació de les condicions de Sommerfeld-Wilson  $\oint p dq = nh$  (i, en particular, del postulat de Bohr del moment angular). La substitució de  $p$  d'acord amb la fórmula de De Broglie, en les condicions de Sommerfeld-Wilson, dóna lloc a:

$$\oint \frac{h}{\lambda} dq = nh \rightarrow \ell = \oint dq = n\lambda \quad (\text{C.9})$$

equació que implica que l'òrbita de l'electró ha de contenir un nombre sencer de longituds d'ona, de manera que, després de completar una volta, les ones estiguen en fase i no hi haja interferència destructiva que elimine el moviment ondulatori que acompanya l'electró.

Cal afegir que, per a De Broglie, tant les ones com les partícules existien objectivament en l'espai i el temps. En la recepció del Nobel (1929) afirmà que l'ona no era un mite, perquè podia mesurar-se la seua longitud i predir-se les seues interferències.

Hi ha un punt clau no resolt, però, en tot aquest raonament: quina és l'equació de *l'ona guia*. És perfectament monocromàtica? Si la resposta és afirmativa, el moment  $p$  està perfectament definit però aleshores, l'ona s'estén per tot l'espai i no està concentrada, com una pulsació, on és la partícula... És una superposició, un pols? En aquest cas, quina  $\lambda$  està relacionada amb  $p$ ? Trobar l'equació de *l'ona guia* era l'objectiu següent. Va ser Schrödinger

qui finalment l'any 1926, modificant les idees originals de De Broglie, trobà l'equació d'ona de l'electró<sup>1</sup>.

## C.1 De Broglie i la classificació de les ones

Imaginem un sistema d'eixos mòbils a la velocitat  $v$ . En aquest sistema observariem una fase  $\phi' = k'x' - \omega't' = \omega'(x'/u' - t')$  igual a la fase  $\phi = \omega(x/u - t)$  observada en el sistema en repòs, on, per ser la velocitat  $u = dx/dt$  constant, podem calcular-la com  $u = x/t$ . Anàlogament podem calcular  $u'$ :

$$u' = \frac{x'}{t'} = \frac{x - vt}{t - (v/c^2)x} = \frac{u - v}{1 - uv/c^2}, \quad (\text{C.10})$$

on hem substituït  $x/t$  per  $u$ . Aleshores, anomenant  $\gamma = \sqrt{1 - (v/c)^2}$  i tenint en compte les equacions (D.2a) i (D.2c) de l'apèndix D, que relaciona  $x$  amb  $x'$  i  $t$  amb  $t'$  podem escriure:

$$\begin{aligned} \phi &= \omega(x/u - t) = \omega'(x'/u' - t') = \frac{\omega'}{\gamma} \left[ \frac{x - vt}{u - v} \left(1 - \frac{uv}{c^2}\right) - t + x \frac{v}{c^2} \right] \\ &= \frac{\omega'}{\gamma} \left[ x \left( \frac{v}{c^2} + \frac{1 - uv/c^2}{u - v} \right) - t \left( 1 + \frac{v(1 - uv/c^2)}{u - v} \right) \right] \\ &= \frac{\omega'}{\gamma} \left[ x \frac{1}{u} \frac{1 - (v/c)^2}{1 - v/u} - t \frac{1 - (v/c)^2}{1 - v/u} \right] \\ &= \omega' \gamma \left( \frac{x}{u} - t \right) \frac{1}{1 - v/u}, \end{aligned} \quad (\text{C.11})$$

i, per tant,

$$\omega' = \omega \frac{1 - v/u}{\sqrt{1 - (v/c)^2}}. \quad (\text{C.12})$$

Podem calcular la velocitat  $v_m$  del sistema de referència que permet observar el mínim valor possible de freqüència, amb la condició  $d\omega'/dv = 0$ :

$$\begin{aligned} \frac{d\omega'}{dv} = 0 &= \omega \frac{-\frac{1}{u} \sqrt{1 - (v/c)^2} + \frac{(v/c^2)(1-v/u)}{\sqrt{1-(v/c)^2}}}{1 - (v/c)^2} \\ &\rightarrow -\frac{1}{u} (1 - (v/c)^2) + \frac{v}{c^2} (1 - v/u) = 0 \\ &\rightarrow v_m = c^2/u. \end{aligned} \quad (\text{C.13})$$

---

<sup>1</sup>Encoratgem el lector que ha arribat fins ací a continuar amb la interessant lectura dels capítols 5 i 7 de Wichmann E.H., *Física Cuántica. Berkeley physics course - 4*, Reverté, Barcelona, 1972 i l'article 'Las ondas de materia propuestas por De Broglie' de J. Unturbe, *Rev. Esp. Fis.* 20 (2006) 40.

A partir d'aquesta velocitat  $v_m$  portada a l'equació (C.12) podem calcular la mínima freqüència observable,

$$\omega'_m = \omega \sqrt{1 - \frac{c^2}{u^2}}. \quad (\text{C.14})$$

- Si  $u < c$ , aleshores  $v_m > c$ , cosa que és impossible per dues raons, superar la velocitat de la llum  $c$  i donar lloc a una freqüència imaginària. És possible assolir però, a una  $v < c$ , una freqüència nul·la  $\omega' = 0$  (que, de fet, és el mínim valor que pot tenir la freqüència real. Hi ha prou en fer  $v = u$  en (C.12)). Aquestes són les ones planes ordinàries i la seua superposició dóna lloc a moviments ondulatoris clàssics, com ara les ones mecàniques en sòlids, les ones que una pedra pot produir en ser llançada a un estany, etc., ones que venen descrites per l'equació clàssica de D'Alembert.
- Si  $u > c$ , aleshores  $v_m < c$  i és possible assolir el mínim  $\omega'_m$ , que per cert, és no és nul ( $\omega'_m > 0$ ). Aquestes són les ones planes de matèria, la superposició de les quals dóna lloc a ones amb una velocitat de grup o de transmissió d'energia que no supera però la velocitat de la llum. L'equació d'ones que descriu aquests tipus d'ones és l'equació de Schrödinger (en el cas de velocitats de grup moderades) o de Dirac (en el cas relativista).
- El límit entre aquests dos dominis ve determinat per la condició  $u = c$ , cosa que implica també  $v_m = c$  i  $\omega'_m = 0$ . És el cas de les ones electromagnètiques. És interessant fer notar que aquestes ones venen descrites per l'equació clàssica d'ones (que la podem derivar des de les equacions de Maxwell) i també per l'equació de Schrödinger (electrodinàmica quàntica), on el camp elèctric fa el paper de coordenada i el camp magnètic de moment canònic conjugat.<sup>2</sup>

En resum, trobem tres tipus d'ones: sublumíniques (ordinàries), llumíniques (electromagnètiques) i superlumíniques (de matèria). La velocitat de transmissió d'energia o velocitat de grup és però més petita que  $c$  en tots els casos.

---

<sup>2</sup>Vegeu e.g. el tema avançat 1 de J. Planelles, J. Climente i J. Diaz *Espectroscòpia*, Col·lecció Ciències Experimentals, Publicacions de la Universitat Jaume I (Castelló), 2002.



## Apèndix D

# Tranformacions de Lorentz. Teoria especial de la relativitat

La teoria especial de la relativitat deriva del postulat que *la velocitat de la llum,  $c$ , mesurada per un observador en repòs o en moviment uniforme és la mateixa, independentment del moviment de la font emissora de la llum.*

Considerem dos sistemes de coordenades, un de fix ( $S$ ) i un de mòbil ( $S'$ ).

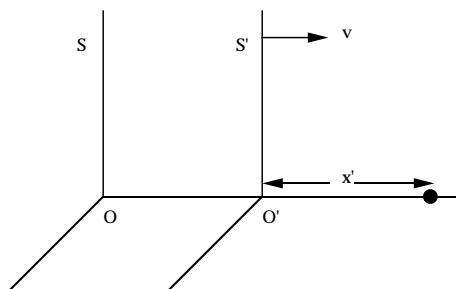


Figura D.1: Sistemes de coordenades, fixe ( $S$ ) i mòbil ( $S'$ ).

A la vista de la figura, la transformació clàssica de coordenades (transformacions de Galileu) ens diu que  $x' = x - vt$  alhora que, òbviament,  $t = t'$ . Conseqüència d'açò és que  $\frac{x}{t} = c \neq \frac{x'}{t} = \frac{x'}{t'} = c'$ , ja que  $x \neq x'$  però  $t = t'$ .

Si hem de respectar el postulat d'invariància de  $c$  (cosa que el famós experiment de Michelson-Morley sembla confirmar) cal acceptar la possibilitat que  $t \neq t'$ . Quina és la llei de transformació més simple que podem imaginar que respecte la constància de  $c$ ? Per tal de deduir-la introduïm un paràmetre  $a$ , assumim que  $x = ct$ ,  $x' = ct'$ , i escrivim:

$$\left\{ \begin{array}{l} ax' = x - vt \rightarrow act' = ct - vt \\ ax = x' + vt' \rightarrow act = ct' + vt' \end{array} \right\} \xrightarrow{\otimes} a^2 c^2 tt' = (ct - vt)(ct' + vt') \quad (D.1)$$

$$a^2 c^2 = c^2 - v^2 \rightarrow a = \sqrt{1 - \beta^2}$$

on  $\beta = \frac{v}{c}$ . Aleshores obtenim les transformacions de coordenades (de Lorentz):

$$x' = \frac{x - vt}{\sqrt{1 - \beta^2}} \quad ; \quad x = \frac{x' + vt'}{\sqrt{1 - \beta^2}} \quad ; \quad t' = \frac{ax - x'}{v} = \frac{t - \frac{v}{c^2}x}{\sqrt{1 - \beta^2}} \quad (D.2)$$

Cal adonar-se que dos fets simultanis en  $S'$  ( $t'_1 = t'_2$ ) a les posicions  $x'_1$  i  $x'_2$  no ho són, en general, en ser observades des de  $S$ .

$$t'_2 - t'_1 = 0 = \frac{(t_2 - t_1) - \frac{v}{c^2}(x_2 - x_1)}{\sqrt{1 - \beta^2}} \rightarrow \Delta t = \frac{v}{c^2} \Delta x \neq 0$$

en general.

Les longituds es contrauen en un sistema mòbil: imaginem un observador mòbil que observa simultàniament ( $t'_1 = t'_2$ ) els extrems  $x'_1$  i  $x'_2$  d'una regla de longitud  $\ell' = x'_2 - x'_1$ . La longitud  $\ell = x_2 - x_1$  que mesura un observador en repòs és distinta:

$$\ell' = x'_2 - x'_1 = \frac{x_2 - vt_2}{\sqrt{1 - \beta^2}} - \frac{x_1 - vt_1}{\sqrt{1 - \beta^2}} = \frac{\ell - v(t_2 - t_1)}{\sqrt{1 - \beta^2}} = \frac{\ell - v \frac{v}{c^2} \ell}{\sqrt{1 - \beta^2}}$$

$$\ell' = \ell \sqrt{1 - \beta^2} \quad (D.3)$$

El temps es dilata en un sistema mòbil: imaginem ara que l'observador en repòs mesura el temps que hi ha entre 2 fets que succeeixen al mateix lloc ( $x_1 = x_2$ ). L'observador mòbil mesurarà:

$$t'_2 - t'_1 = \Delta t' = \frac{(t_2 - t_1) - \frac{v}{c^2}(x - x)}{\sqrt{1 - \beta^2}} = \frac{\Delta t}{\sqrt{1 - \beta^2}}$$

$$\Delta t' = \frac{\Delta t}{\sqrt{1 - \beta^2}} \quad (D.4)$$



Altres resultats de la teoria relativista els resumim sense demostració tot seguit:

- Relació entre massa en repòs  $m_0$  i massa en moviment  $m$ :

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \beta^2}} \quad (\text{D.5})$$

- Expressió del moment lineal:

$$p = mv = \frac{m_0 v}{\sqrt{1 - \beta^2}} \quad (\text{D.6})$$

- Energia relativista:

$$E^2 = (m_0 c^2)^2 + (pc)^2 \quad (\text{D.7})$$

per a sistemes amb massa  $m_0 = 0$  (e.g. el fotó):

$$E = pc \quad (\text{D.8})$$

per a sistemes en repòs  $p = 0$ :

$$E = m_0 c^2 \quad (\text{D.9})$$



## Apèndix E

# La partícula de llum: efectes fotoelèctric i Compton

L'**efecte fotoelèctric** és el nom del fenomen d'emissió d'electrons des de superfícies metàl·liques, en ser exposades a la llum. Sintèticament les observacions experimentals són:

- No existeix emissió d'electrons si la llum incident té 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 als circuits del muntatge utilitzat per a estudiar l'efecte fotoelèctric) depèn exclusivament de la intensitat de la llum.

D'una manera ràpida podem dir que Einstein va ser capaç de reconciliar aquests fets (en especial el segon enfront dels primer i tercer) acceptant l'existència *real* del fotó o unitat bàsica i discreta d'energia de la radiació electromagnètica. És **un** fotó allò que, en ser absorbit, arranca l'electró. 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  $T = h(\nu - \nu_0)$ .

L'**efecte Compton** descriu la manera segons la qual la radiació electromagnètica dispersa electrons. La descripció quantitativa de les trajectòries dels electrons i els canvis de freqüència de la radiació electromagnètica dispersada queden perfectament descrits si imaginem la radiació electromagnètica integrada per partícules de moment lineal  $p$  proporcional a la freqüència de la radiació electromagnètica.

Així, doncs, tenim dues evidències en favor de la hipòtesi de Planck,  $E = h\nu$ , però que van més lluny. Einstein suggereix l'existència *real* d'unitats discretes d'energia o partícules lumíniques. L'efecte Compton suggereix fins i tot l'assignació de moment lineal a les partícules lumíniques com si foren partícules materials.

## Apèndix F

# Llum polaritzada i polaritzadors

La llum és radiació electromagnètica, REM, és a dir, dos camps (un elèctric i un magnètic) oscil·lant en direccions perpendiculars entre si, alhora que perpendiculars a la direcció de propagació. Si la llum és monocromàtica vol dir que té una longitud d'ona  $\lambda$  perfectament definida (és a dir: entre  $\lambda$  i  $\lambda + d\lambda$ ).

La llum polaritzada és la que conté camps que presenten direccions d'oscil·lació constant. Si definim una direcció arbitrària del nostre laboratori com direcció  $z$ , l'angle  $\theta$  format pel plànol d'oscil·lació del camp elèctric i l'esmentada direcció  $z$  s'anomena angle de polarització<sup>1</sup>.

Per a comprendre l'acció d'un polaritzador acudirem a una imatge mecànica: Representem l'ona electromagnètica mitjançant una de les seues oscil·lacions (e.g. el camp elèctric): ( $\leftrightarrow$ ). Representem un polaritzador vertical mitjançant una reixeta (|||||) amb ulls de llum molt estrets (un polaritzador horitzontal seria la mateixa reixeta girada, però, 90 graus). Quan arriba una llum polar-

---

<sup>1</sup>Podríem preguntar-nos: per què triem el camp elèctric per a definir la polarització i no triem el camp magnètic? D'entrada podem contestar que hem fet aquesta tria arbitràriament i que, mentre siguem coherents amb la definició, no hi ha més problemes. Hi ha, però, un motiu per a la tria. Sabem que les magnituds bàsiques de l'electromagnetisme, camp elèctric i magnètic, són dues magnituds vectorials. Hi ha, doncs, un total de sis components (sis nombres reals) per a descriure el camp electromagnètic. Hi ha, però, dues magnituds més bàsiques que els camps esmentats. Aquestes són el potencial *vector*  $A$  i el potencial *escalar*  $\phi$ . En total calen sols quatre (i no sis) components per a descriure el camp electromagnètic. Ara resulta que  $A$  i  $E$  son paral·lels, mentre que  $A$  i  $B$  són perpendiculars. La polarització es defineix respecte de  $A$  ... per això es defineix respecte de  $E$ .

itzada verticalment, ( $\updownarrow$ ), al polaritzador vertical, (|||||), la llum passa sense cap entrebanc ( $\updownarrow$  |||||  $\rightarrow$  |||||  $\updownarrow$ ). Si arriba a aquest mateix polaritzador vertical, (|||||), una llum polaritzada horitzontalment, ( $\leftrightarrow$ ), aquesta queda absorbida pel polaritzador ( $\leftrightarrow$  |||||). És a dir, la reixeta amorteix el moviment perpendicular que li arriba, i no el deixa passar.

Per una altra banda sabem que tant el camp elèctric com el magnètic són magnituds vectorials. Aquest fet ens permet escriure e.g. un camp elèctric  $E_\theta$  (camp que forma un angle  $\theta$  amb la vertical) com una combinació lineal de les seues projeccions sobre la base de vectors unitaris en les direccions vertical  $\vec{i}$  i horitzontal  $\vec{j}$ . Escrivim  $\vec{E}_\theta = E_\theta \cos \theta \vec{i} + E_\theta \sin \theta \vec{j}$ . En altres paraules, podem descompondre formalment la llum polaritzada  $\vec{E}_\theta$  (llum de mòdul  $E_\theta$  i angle de polarització  $\theta$ ) com suma vectorial de dues ones amb polarització horitzontal i vertical, respectivament i intensitat menor (mòduls  $E_0 = E_\theta \cos \theta$  i  $E_{90} = E_\theta \sin \theta$ ). El polaritzador vertical, (|||||), és opac per a  $\vec{E}_0$ , ( $\leftrightarrow$ ), i transparent per a  $\vec{E}_{90}$ , ( $\updownarrow$ ). El resultat de filtrar llum per un polaritzador és una nova llum emergent menys intensa i amb polarització *canviada*.

## Apèndix G

# Revisió breu d'alguns conceptes de mecànica clàssica

Sovint resulta difícil recordar l'equació de Lagrange: Què es deriva respecte del temps? la parcial respecte de la posició o la parcial respecte de la velocitat? Mostrarem que podem recordar l'equació de Lagrange només acudint a la coneguda fórmula de Newton:  $F = ma$ , i a la pròpia fórmula de la Lagrangiana:  $\mathcal{L} = T - V$ . Tenim:

- La fórmula de Newton. La força i el gradient del potencial:

$$F = \left(-\frac{\partial V}{\partial x}\right) = ma = m\dot{v} = \dot{p} \quad (\text{G.1})$$

- La Lagrangiana:

$$\mathcal{L} = T - V = \frac{1}{2}mv^2 - V(x) \quad (\text{G.2})$$

- Les parcials de la Lagrangiana respecte de les seues variables naturals:

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x} = -\frac{\partial V}{\partial x} \quad ; \quad \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial v} = mv = p \quad (\text{G.3})$$

- La fórmula de Newton expressada en termes de parcials de la Lagrangiana:

$$\begin{cases} \dot{p} = F \\ \frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial v} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x} \end{cases} \quad (\text{G.4})$$

- L'equació de Lagrange:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial v} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x} = 0 \quad (\text{G.5})$$

- L'equació de Lagrange en termes de coordenades generalitzades:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q} = 0 \quad (\text{G.6})$$

Una altra cosa que de vegades resulta difícil de recordar és el signe de la transformada de Lagrange que passa de la Lagrangiana  $\mathcal{L}$  a la Hamiltoniana  $\mathcal{H}$ . Per a recordar-ho seguim la següent sistemàtica:

- Fórmula de la Lagrangiana:  $\mathcal{L} = T - V$ .
- Fórmula de la Hamiltoniana:  $\mathcal{H} = T + V$ .
- Suma:  $\mathcal{L} + \mathcal{H} = 2T = mv^2 = pv \rightarrow \mathcal{H} = pv - \mathcal{L}$ .
- Expressió general:

$$\mathcal{H} = \sum_i p_i \dot{q}_i - \mathcal{L}. \quad (\text{G.7})$$

La resta de l'apèndix el dediquem al concepte d'acció. Comencem escrivint la seua definició i la seua relació amb  $\mathcal{L}$ :

$$S = \int_0^t \mathcal{L} dt \rightarrow dS = \mathcal{L} dt \rightarrow \mathcal{L} = \frac{dS}{dt} \quad (\text{G.8})$$

Escrivim ara la seua diferencial total com a suma de la seua derivada explícita respecte del temps més la seua derivada implícita a través de les coordenades d'espai i velocitat:

$$dS = \frac{\partial S}{\partial t} dt + \delta S \quad (\text{G.9})$$

Acudint a (G.8a), podem escriure que:

$$\delta S = \int_0^t \sum_k \left( \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_k} \delta q_k + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_k} \delta \dot{q}_k \right) dt \quad (\text{G.10})$$



Integrem per parts el segon sumand de (G.10):

$$\int \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_k} \delta \dot{q}_k dt = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_k} \delta q_k - \int \frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_k} \delta q_k dt \quad (\text{G.11})$$

Les equacions (G.3), (G.10) i (G.11) amb (G.6) condueixen a:

$$\delta S = \sum_k p_k \delta q_k \rightarrow p_k = \frac{\partial S}{\partial q_k} \quad (\text{G.12})$$

Finalment, les equacions (G.9), (G.12) permeten demostrar que l'acció és independent de les velocitats, és a dir  $S = S(q_k, t)$ :

$$dS = \frac{\partial S}{\partial t} dt + \sum_k p_k \delta q_k \quad (\text{G.13})$$

Les equacions (G.7),(G.8) i (G.13) permeten reescriure la Lagrangiana  $\mathcal{L}$  com:

$$\mathcal{L} = \frac{dS}{dt} = \frac{\partial S}{\partial t} + \sum_k p_k \dot{q}_k = \frac{\partial S}{\partial t} + (\mathcal{H} + \mathcal{L}). \quad (\text{G.14})$$

Finalment, des de (G.14) s'infereix l'anomenada equació de Hamilton-Jacobi:

$$-\frac{\partial S}{\partial t} = \mathcal{H} \quad (\text{G.15})$$

que per al cas d'una partícula sotmesa a un potencial  $U(x, y, z, t)$ , en el qual  $\mathcal{H} = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + U$ , queda com:

$$-\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{1}{2m} \left[ \left( \frac{\partial S}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial S}{\partial y} \right)^2 + \left( \frac{\partial S}{\partial z} \right)^2 \right] + U \quad (\text{G.16})$$

Si el sistema és estacionari, l'hamiltoniana és constant i coincideix amb l'energia total. Aleshores per integració de (G.15) obtenim:

$$S(q_k, t) = S_o(q_k) - Et \quad (\text{G.17})$$

A la quantitat  $S_o(q_k)$  se l'anomena acció reduïda i el seu valor és simplement:

$$S_o(q_k) = \int (\mathcal{L} + E) dt = \int (\mathcal{L} + \mathcal{H}) dt = \int 2T dt = \int p dx. \quad (\text{G.18})$$

Com lectura complementària recomanaria l'article (de caire didàctic) de Hanc et al.<sup>1</sup>, on es deriva la mecànica Newtoniana a partir del principi de mínima acció.

<sup>1</sup>Hanc J., Tuleja S. and Hancova M., *Am. J. Phys.* 71:386, 2003.



## Apèndix H

# Un exemple d'hamiltonià que es conserva i que no és igual a l'energia total

Desenvolupem tot seguit l'exemple d'un sistema per al qual l'hamiltonià és una constant però no coincideix amb l'energia total.

Imaginem una circumferència de radi unitat que gira al voltant d'un eix vertical que passa pel seu centre (i que anomenem eix  $z$ ) amb velocitat angular  $\omega$  constant. Al cap d'un temps  $t$ , l'angle  $\phi$  girat (angle format pel pla que conté la circumferència i el pla que conté els eixos  $z$  i  $x$ ) serà  $\phi = \omega t$ .

Imaginem també una massa puntual unitat sotmesa a moure's al llarg d'aquesta circumferència. Imaginem finalment que el sistema està immers en un camp gravitatori constant ( $g = 9.8 \text{ m/s}^2$ ).

El vector de posició  $\vec{r}$  de la massa l'escrivim:  $\vec{r} = (x, y, z) = (\cos \theta \cos \phi, \cos \theta \sin \phi, \sin \theta) = (\cos \theta \cos \omega t, \cos \theta \sin \omega t, \sin \theta)$ . La corresponent velocitat és  $\vec{v} = \dot{\vec{r}} = (\dot{x}, \dot{y}, \dot{z})$ . L'energia cinètica  $T$  és la meitat del quadrat de la velocitat:

$$2T = \dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2 = \omega^2 \cos^2 \theta + \dot{\theta}^2$$

Assumim, per conveniència, que el zero d'energia potencial és l'equador de la circumferència:  $V_{z=0} = 0$ . En aquesta escala,

$$V = gz = g \sin \theta$$

254 Un exemple d'hamiltonià que es conserva i que no és igual a l'energia total

L'energia total i la lagrangiana són, respectivament,

$$E = T + V = \frac{1}{2}(\dot{\theta}^2 + \omega^2 \cos^2 \theta) + g \sin \theta$$

$$\mathcal{L} = T - V = \frac{1}{2}(\dot{\theta}^2 + \omega^2 \cos^2 \theta) - g \sin \theta.$$

El moment generalitzat conjugat de la coordenada  $\theta$ ,  $p_\theta$ , val:

$$p_\theta = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\theta}} = \dot{\theta}.$$

L'hamiltonià és, doncs:

$$\mathcal{H} = p_\theta \dot{\theta} - \mathcal{L} = \frac{1}{2}(\dot{\theta}^2 - \omega^2 \cos^2 \theta) + g \sin \theta$$

Comprovem que  $\mathcal{H} \neq E$ . Tanmateix  $\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial t} = 0$ , i, des de la tercera equació de Hamilton,  $\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial t} = \frac{d\mathcal{H}}{dt}$ , concloem que  $\mathcal{H}$  és una constant de moviment. Així, doncs,  $\mathcal{H}$  no coincideix amb l'energia total tot i que és una constant de moviment.

# Apèndix I

## Mètode de la factorització

Presentem aquest mètode aplicant-lo a la solució de l'equació radial de l'àtom d'hidrogen:

$$\frac{1}{R}\hat{D}R + \frac{2I}{\hbar^2}\left(E + \frac{e^2}{r}\right) = \ell(\ell + 1) \quad (\text{I.1})$$

on  $\hat{D} = \frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial}{\partial r}\right)$  i el moment d'inèrcia  $I = mr^2$ .

Per a poder factoritzar l'equació cal tenir únicament derivades segones. Fem el canvi  $f = rR$  i substituïm en (I.1). Obtenim:

$$\frac{d^2 f}{dr^2} + \left(\frac{2c}{r} - \frac{\ell(\ell + 1)}{r^2}\right)f + \lambda f = 0 \quad (\text{I.2})$$

amb  $c = \frac{m\epsilon^2}{\hbar^2}$  i  $\lambda = \frac{2mE}{\hbar^2}$ .

Adonem-nos que l'equació (I.2) és del tipus:

$$\frac{d^2 f}{dr^2} + \xi(r, \ell) + \lambda f = 0 \quad (\text{I.3})$$

Aquesta equació es diu factoritzable si pot ser substituïda per **cadascuna** de les següents equacions:

$$a^+(\ell + 1)a^-(\ell + 1)f(\lambda, \ell) = [\lambda - L(\ell + 1)]f(\lambda, \ell) \quad (\text{I.4})$$

$$a^-(\ell)a^+(\ell)f(\lambda, \ell) = [\lambda - L(\ell)]f(\lambda, \ell) \quad (\text{I.5})$$

on  $a^\pm = k(r, \ell) \pm \frac{d}{dr}$ .  $k(r, \ell)$  i  $L(\ell)$  són les funcions que cal trobar a partir de  $\xi(r, \ell)$  de manera que la factorització, equacions (I.4) i (I.5), siga possible. Per

al cas que ens ocupa de la funció radial de l'hidrogen,  $\xi(r, \ell)$  és simplement (compareu les equacions (I.2) i (I.3)):

$$\xi(r, \ell) = \frac{2c}{r} - \frac{\ell(\ell + 1)}{r^2} \quad (\text{I.6})$$

En aquest cas les funcions que permeten la factorització són:

$$k(r, \ell) = \frac{\ell}{r} - \frac{c}{\ell} \quad (\text{I.7})$$

$$L(\ell) = -\frac{c^2}{\ell^2} \quad (\text{I.8})$$

per la qual cosa,

$$a^\pm(\ell) = \frac{\ell}{r} - \frac{c}{\ell} \pm \frac{d}{dr} \quad (\text{I.9})$$

En efecte, és immediat comprovar que (I.4), (I.5) són satisfetes amb aquestes funcions. Per substitució directa tenim que:

$$a^+(\ell + 1)a^-(\ell + 1) + L(\ell + 1) = -\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2c}{r} - \frac{\ell(\ell + 1)}{r^2}\right] \quad (\text{I.10})$$

$$a^-(\ell)a^+(\ell) + L(\ell) = -\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2c}{r} - \frac{\ell(\ell + 1)}{r^2}\right] \quad (\text{I.11})$$

la qual cosa indica que (I.2) és idèntica a qualsevol de les dues equacions (I.4), (I.5). Direm que l'equació radial és factoritzable. Quins avantatges se'n deriven de la nova escriptura de (I.2)? Abans d'abordar la resposta caldrà fer un estudi previ de les propietats dels operadors de creació/aniquilació  $a^\pm$  que apareixen en factoritzar.

### **Teorema 1**

Si anomenem  $f(\lambda, \ell)$  a una solució de l'equació diferencial (I.2), podem obtenir altres solucions, lligades amb el mateix  $\lambda$  però diferent  $\ell$ , de la següent manera:

$$a^-(\ell + 1)f(\lambda, \ell) = f(\lambda, (\ell + 1)) \quad (\text{I.12})$$

$$a^+(\ell)f(\lambda, \ell) = f(\lambda, (\ell - 1)) \quad (\text{I.13})$$

Cal fer notar, en primer lloc, que  $\lambda$  i  $\ell$  són dues constants lligades a l'energia i al mòdul del moment angular. En segon lloc, que quan resollem l'equació de valors propis, en realitat estem resolent una equació diferencial diferent per acada valor propi distint. Açò es produeix perquè el valor propi és una

constant en l'equació diferencial i canviar el valor propi és canviar l'equació diferencial mateixa.

El teorema que demostrarem tot seguit permet trobar, a partir d'una solució lligada amb un  $\lambda$  (energia) i  $\ell$  (moment angular), unes altres solucions per a la mateixa  $\lambda$  (energia) i distint moment angular  $\ell$ .

**Demostració:** Partim de l'equació diferencial escrita en forma factoritzada, equació (I.4), i li apliquem l'operador  $a^-(\ell + 1)$  a tots dos membres:

$$a^-(\ell + 1)a^+(\ell + 1) [a^-(\ell + 1)f(\lambda, \ell)] = [\lambda - L(\ell + 1)] [a^-(\ell + 1)f(\lambda, \ell)]$$

Comparant aquesta equació amb (I.5) inferim que:

$$a^-(\ell + 1)f(\lambda, \ell) = f(\lambda, (\ell + 1))$$

De manera similar es demostra (I.13).

## Teorema 2

Siguen  $f$  i  $g$  dues funcions que s'anul·len en els límits d'integració, tenim que:

$$\int_a^b g(a^- f) dr = \int_a^b (a^+ g) f dr \quad (\text{I.14})$$

**Demostració:** tenim que  $a^\pm(\ell) = k(r, \ell) \pm \frac{d}{dr}$ . El terme  $k(r, \ell)$  és un terme multiplicatiu, aleshores és clar que:

$$\int_a^b g k(r, \ell) f dr = \int_a^b k(r, \ell) g f dr$$

Per a demostrar el teorema cal comprovar que:

$$\int_a^b g \frac{df}{dr} dr = - \int_a^b \frac{dg}{dr} f dr$$

cosa que podem comprovar integrant per parts i tenint en compte, en integrar, que, per hipòtesi,  $f(a) = g(a) = f(b) = g(b) = 0$ .

**Teorema 3**

Si  $L(\ell)$  és una funció creixent de  $\ell$  hi ha un  $\lambda$ , que anomenem  $\lambda_\ell$ , el valor del qual és precisament  $\lambda_\ell = L(\ell + 1)$ . En aquest cas també:

$$a^-(\ell + 1)f(\lambda, \ell) = 0 \quad (\text{I.15})$$

**Demostració:** la integral d'una funció definida positiva<sup>1</sup> és major que zero. Així podem escriure que

$$\int f^2(\lambda, (\ell + 1)) dr \geq 0 \quad (\text{I.16})$$

Amb el teorema 1, equació (I.12), podem reescriure (I.16) de la següent manera:

$$\int a^-(\ell + 1)f(\lambda, \ell) a^-(\ell + 1)f(\lambda, \ell) dr \geq 0 \quad (\text{I.17})$$

Amb el concurs del teorema 2, equació (I.14), podem afirmar que:

$$\int f(\lambda, \ell)a^+(\ell + 1)a^-(\ell + 1)f(\lambda, \ell) dr \geq 0 \quad (\text{I.18})$$

Ara, fem ús de (I.4) per a deduir que:

$$[\lambda - L(\ell + 1)] \int f^2(\lambda, \ell) dr \geq 0 \quad (\text{I.19})$$

és a dir:

$$[\lambda - L(\ell + 1)] \geq 0 \quad (\text{I.20})$$

De manera semblant podem obtenir que:

$$0 \leq \int f^2(\lambda, (\ell + 2)) dr = [\lambda - L(\ell + 2)] [\lambda - L(\ell + 1)] \int f^2(\lambda, \ell) dr \quad (\text{I.21})$$

és a dir que  $[\lambda - L(\ell + 2)] [\lambda - L(\ell + 1)] \geq 0$ . Cosa que junt amb (I.20) significa que:

$$[\lambda - L(\ell + 2)] \geq 0. \quad (\text{I.22})$$

En general:

$$[\lambda - L(\ell + i)] \geq 0 \quad ; \quad i \in R \quad (\text{I.23})$$

---

<sup>1</sup>Comprovarem que les solucions de l'equació radial de l'àtom d'hidrogen són funcions reals, per la qual cosa no ens preocupem d'escriure productes de complexos conjugats en lloc de quadrats de funcions.



Cap cosa impedeix seguir indefinidament el procés fins a fer que  $\ell \rightarrow \infty$ . No obstant això, la hipòtesi que la funció  $L$  és creixent,  $L(\ell + 1) > L(\ell)$ , implica que  $L(\infty) \rightarrow \infty$ . Com que  $\lambda$  és un nombre real (i  $\infty$  no és cap nombre real) l'equació (I.23) condueix a un contrasentit. Aquest contrasentit desapareix si existeix un cert  $i$  per al qual (I.23) s'anul·la, cosa que impedeix continuar la sèrie<sup>2</sup>.

Açò significa que hi ha algun  $i$  per al qual s'assoleix un anàleg de (I.21) en el qual  $[\lambda - L(\ell + i)] = 0$ :

$$\int f^2(\lambda, (\ell + i)) dr = [\lambda - L(\ell + i)] \int f^2(\lambda, (\ell + i - 1)) dr = 0$$

Si anomenem  $\ell + 1 = \ell + i$ , tenim que  $\lambda = L(\ell + 1)$  i l'equació anterior podem reescriure-la:

$$[\lambda - L(\ell + 1)] \int f^2(\lambda, \ell) dr = 0$$

equació que cal que derive d'una prèvia, anàloga a (I.17), també igualada a zero:

$$\int a^-(\ell + 1) f(\lambda, \ell) a^-(\ell + 1) f(\lambda, \ell) dr = 0$$

cosa que obliga que  $a^-(\ell + 1) f(\lambda, \ell) = 0$ , com volíem demostrar.

Cal aclarir ací que en tota la demostració no s'ha fet cap hipòtesi sobre que  $\ell$  ha d'assumir algun valor particular.  $\ell$  és simplement una variable sencera no negativa ( $\ell = 0, 1, 2, \dots$ ). Al llarg de la demostració trobem que l'autovalor  $\lambda$  ha de coincidir necessàriament amb algun dels valors que la funció  $L(\ell + 1)$  pot assolir. (Noteu que en (I.23) tant  $\ell$  com  $i$  estan indeterminats ( $\ell = 0, 1, 2, \dots, i = 1, 2, \dots$ )). Aleshores, per a fer desaparèixer  $i$ , anomenem  $\ell + 1 = \ell + i$ ,  $\ell = 0, 1, 2, 3, \dots$ , a la suma  $(\ell + i)$ . Demostrem que hi ha un valor particular de  $\ell$  (recordem que  $\ell = 0, 1, 2, 3, \dots$ ) de manera que  $\lambda = L(\ell + 1)$  i  $a^-(\ell + 1) f(\lambda, \ell) = 0$ . Com  $\ell$  no és més que una etiqueta que pot assumir els valors  $\ell = 0, 1, 2, 3, \dots$ , i aquests valors són precisament l'espectre de  $\ell$ , d'ara en avant utilitzarem  $\ell$  com etiqueta en lloc d'utilitzar  $\ell$ .

---

<sup>2</sup>Al cas de l'àtom d'hidrogen  $L(\ell) = -c^2/\ell^2$ . Si  $\ell \rightarrow \infty$  aleshores  $L(\infty) \rightarrow 0$ . És a dir, en aquest cas  $L(\ell)$  té cota superior. Què vol dir açò? Vol dir que se'ns *escapa* del mètode tot l'espectre continu de l'equació diferencial (vegeu la pàgina 25 d'Infeld I. i Hull T.E., *Rev. Mod. Phys.* 23(1951) 21). Afortunadament açò no té massa importància!

Podem també entendre el teorema demostrat en el sentit que hi ha un valor propi  $\lambda_\ell = L(\ell + 1)$  lligat a la funció pròpia  $f(\lambda_\ell, \ell)$ , la qual també és solució de l'equació:

$$a^-(\ell + 1) f(\lambda_\ell, \ell) = 0.$$

L'equació (I.13) ens permet trobar, a partir d'aquesta funció, altres funcions pròpies, associades amb el mateix valor propi  $\lambda$  però amb distint valor de  $\ell$ :

$$\begin{aligned} a^+(\ell) f(\lambda_\ell, \ell) &= f(\lambda_\ell, \ell - 1) \\ a^+(\ell - 1) a^+(\ell) f(\lambda_\ell, \ell) &= f(\lambda_\ell, \ell - 2) \\ &\dots\dots\dots \end{aligned}$$

Com que el nombre quàntic  $\ell$  és un nombre sencer no negatiu, inferim que, donat un valor propi  $\lambda_\ell$ , podem trobar  $(\ell + 1)$  funcions pròpies associades amb aquest mateix valor propi (degenerades):

$$\left\{ f_{L(\ell+1)}^\ell, f_{L(\ell+1)}^{\ell-1}, f_{L(\ell+1)}^{\ell-2}, \dots, f_{L(\ell+1)}^0 \right\} \tag{I.24}$$

Agafarem  $n = (\ell + 1)$  com etiqueta dels valors pròpis  $\lambda$  i de les funcions pròpies associades. Com que  $\ell = 0, 1, 2, \dots$  inferim que  $n = 1, 2, 3, \dots$  i la col·lecció de  $n = \ell + 1$  funcions pròpies anteriors les escriurem amb aquesta nova etiqueta<sup>3</sup>:

$$\left\{ f_n^{n-1}, f_n^{n-2}, f_n^{n-3}, \dots, f_n^0 \right\}$$

**Aplicació dels teoremes al càlcul de la funció radial de l'hidrogen**

1. Les solucions per a l'energia seran de la forma  $\lambda_\ell = L(\ell + 1) = -c^2 / (\ell + 1)^2$ ,  $\ell = 0, 1, 2, \dots$ . El canvi  $n = \ell + 1$  tradueix aquesta expressió en:

$$\lambda_n = -\frac{c^2}{n^2} \quad ; \quad n = 1, 2, \dots$$

2. L'obtenció de les funcions pròpies tindrà com a primera etapa la solució del corresponent cas particular de l'equació (I.15):

$$\left[ \left( \frac{\ell + 1}{r} - \frac{c}{\ell + 1} \right) - \frac{d}{dr} \right] f_{L(\ell+1)}^\ell = 0$$

d'on és immediat que:

$$f_{L(\ell+1)}^\ell = f_n^{n-1} = A r^{\ell+1} e^{-cr/(\ell+1)}$$

---

<sup>3</sup>Noteu que  $\ell = 0, 1, 2, 3, \dots$  i  $n = 1, 2, 3, \dots$

La resta de funcions degenerades s'obtidran mitjançant l'aplicació del corresponent operador  $a^+$  sobre aquesta funció:

$$a^+ f_{L(\ell+1)}^\ell = f_{L(\ell+1)}^{\ell-1} = f_n^{n-2} = \left[ \left( \frac{\ell}{r} - \frac{c}{\ell} \right) + \frac{d}{dr} \right] A r^{\ell+1} e^{-cr/(\ell+1)}$$

d'on immediatament:

$$f_n^{n-2} = A \left[ (2\ell + 1) - \frac{2\ell + 1}{\ell(\ell + 1)} cr \right] r^\ell e^{-cr/(\ell+1)}$$

i, amb el canvi  $n = \ell + 1$ , les funcions associades amb  $\lambda_n = -c^2/n^2$  són:

$$f_n^{n-1} = A r^n e^{-cr/n}$$

$$f_n^{n-2} = A \left[ (2n - 1) - \frac{2n - 1}{n(n - 1)} cr \right] r^{n-1} e^{-cr/n}$$

.....

Finalment, per a obtenir les funcions radials de l'àtom d'hidrogen, desfem el canvi  $f = rR$ , i obtenim:

$$\begin{aligned} R_n^{n-1} &= A r^{n-1} e^{-cr/n} \\ R_n^{n-2} &= A \left[ (2n - 1) - \frac{2n-1}{n(n-1)} cr \right] r^{n-2} e^{-cr/n} \end{aligned} \quad (\text{I.25})$$

.....

Alguns casos particular són els següents:

$$\begin{aligned} R_1^0 &= A e^{-cr} & R_2^1 &= A r e^{-cr/2} & R_3^2 &= A r^2 e^{-cr/3} \\ R_2^0 &= A \frac{3}{2} [2 - cr] r e^{-cr/2} & R_3^1 &= A [5 - \frac{5}{6} cr] r e^{-cr/3} \end{aligned} \quad (\text{I.26})$$



## Apèndix J

# Hamiltonians efectius

Imaginem que tenim una base ortonormal de funcions,  $\{\Phi_k\}_{k=1}^N$ . En aquesta base hi ha definida una matriu hamiltoniana  $\mathbf{H}$ , l'equació de valors propis de la qual és

$$\mathbf{H}\mathbf{C} = E\mathbf{C} \quad (\text{J.1})$$

Ara imaginem que fem una partició de la base en dos conjunts  $A$  i  $B$  tal que  $A = \{\Phi_k\}_{k=1}^{N_A}$  i  $B = \{\Phi_k\}_{k=N_A+1}^N$ . Reescrivim (J.1), explicitant, però, les dues parts:

$$\begin{bmatrix} \mathbf{H}^{AA} & \mathbf{H}^{AB} \\ \mathbf{H}^{BA} & \mathbf{H}^{BB} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{C}^A \\ \mathbf{C}^B \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} \mathbf{C}^A \\ \mathbf{C}^B \end{bmatrix} \quad (\text{J.2})$$

Aquesta equació matricial pot descompondre's en dues equacions matricials:

$$\begin{cases} \mathbf{H}^{AA}\mathbf{C}^A + \mathbf{H}^{AB}\mathbf{C}^B = E\mathbf{C}^A \\ \mathbf{H}^{BA}\mathbf{C}^A + \mathbf{H}^{BB}\mathbf{C}^B = E\mathbf{C}^B \end{cases} \quad (\text{J.3})$$

de la segona de les quals deduïm que:

$$\mathbf{C}^B = (\mathbf{I}^{BB}E - \mathbf{H}^{BB})^{-1}\mathbf{H}^{BA}\mathbf{C}^A \quad (\text{J.4})$$

on  $\mathbf{I}^{BB}$  és la matriu ( $N_B \times N_B$ ) identitat, amb  $N_B$  igual al nombre de vectors del conjunt  $B$ . Aquest resultat, portat a la primera de les subequacions matricials (J.3), dóna lloc a:

$$[\mathbf{H}^{AA} + \mathbf{H}^{AB}(\mathbf{I}^{BB}E - \mathbf{H}^{BB})^{-1}\mathbf{H}^{BA}] \mathbf{C}^A = E \mathbf{C}^A \quad (\text{J.5})$$

Si anomenem  $\mathbf{H}^{eff}$  al parèntesi quadrat, tenim que:

$$\mathbf{H}^{eff} \mathbf{C}^A = E \mathbf{C}^A. \quad (\text{J.6})$$

Cal adonar-se que els autovalors de l'operador efectiu són autovalors de l'equació exacta (J.1) (!). El resultat no pot ser millor. Hi ha però una severa limitació: l'equació (J.6) ha reduït el problema secular de  $N$  solucions fins a  $N_A < N$ . Queda també una incògnita insalvable: la construcció de  $\mathbf{H}^{eff}$ . L'apèndix sols vol mostrar el perquè de l'èxit dels hamiltonians efectius. Sempre que l'esmentat hamiltonià efectiu estiga raonablement ben construït, podem obtenir resultats molt bons. Per aquest motiu, hamiltonians efectius empírics (e.g. Hückel) donen lloc, de vegades, a millors resultats que alguns càlculs *ab initio*.

## Apèndix K

# Nombres complexos

Aquest apèndix està dedicat a aquells estudiants que tot i estar assabentats de l'existència dels nombres complexos, fins i tot de la seua operatòria, no els utilitzen amb naturalitat.

El concepte primari de nombre deriva de la possibilitat de comptar els elements d'un conjunt (Quantes pomes hi ha en aquest cistell?). La resposta ens fa aparèixer el concepte de nombre natural. Qualsevol altre tipus de nombre no deriva ja d'aquest fet primari de comptar (Té cap sentit dir que en aquest cistell hi ha  $-3$  pomes? Quin significat intrínsec té un nombre negatiu?).

La resta de tipus de nombre els introduïrem com una necessitat per a poder resoldre equacions. El punt de partida és l'existència única de nombres naturals. Comencem intentant trobar la solució de:

$$x + 2 = 1 \tag{K.1}$$

Per a solucionar aquesta equació passem el 2 restant al membre dret.  $x = 1 - 2$ . Restar 2 equival a restar dues voltes 1, aleshores escrivim que  $x = 1 - 1 - 1$ . En restar 1 de 1 ens queda zero, nombre que sumat a qualsevol altre el deixa inalterat. Per tot açò escrivim:  $x = 1 - 2 = 1 - 1 - 1 = 0 - 1 = -1 \notin N$ . En altres paraules, l'equació no presenta solució.

Per a poder afirmar que hi ha una solució cal *inventar* uns altres nombres (els nombres negatius). Com els inventem? Diem que a més a més dels naturals i el zero hi ha uns altres nombres anomenats negatius. No tenim idea del que són ni del que representen. El que sí que sabem és com operen. Per exemple, el nombre que anomenem  $-2$  (negatiu del 2) és aquell que sumat a

2 dóna zero com a resultat.

Una volta *inventats* els nombres negatius podem dotar-los de quotidianitat. Podem interpretar-los com un deute. Si tenim un deute de 5 milions i sumem al nostre patrimoni 5 milions, eliminem el deute i ens quedem a zero (perfecte paral·lelisme!).

A la col·lecció de nombres naturals, el zero i els negatius l'anomenem conjunt del nombres enters ( $Z$ ).

Plantegem ara una altra equació:

$$x * 3 = 1 \tag{K.2}$$

Per a solucionar aquesta equació passem el 3 dividint al membre dret.  $x = 1/3 \notin Z$ . En altres paraules, l'equació no presenta solució. No hi ha cap nombre enter que multiplicat per 3 done 1.

Perquè hi haja solució cal que *inventem* un nou nombre que anomenem fraccionari. No tenim idea del que és ni del que representa. El que sí que sabem és com opera. Per exemple, el nombre que anomenem  $1/3$  és aquell que multiplicat per 3 dóna 1 com a resultat.

Una volta *inventats* els nombres fraccionaris podem dotar-los de quotidianitat. Imaginem que partim un objecte en 5 trossos iguals. Interpretem  $2/5$  com dues parts de les 5.

A la col·lecció de nombres enters ( $Z$ ) més els fraccionaris els anomenem nombres racionals ( $Q$ ).

Plantegem una altra equació:

$$x^2 - 3 = 0 \tag{K.3}$$

Per a solucionar aquesta equació passem el 3 sumant a la dreta. Després eliminem segones potències efectuant una radicació:  $x = \sqrt{3} \notin Q$ . En altres paraules, l'equació no presenta solució. No hi ha cap nombre racional que elevat al quadrat done 3.

Perquè hi haja solució cal que *inventem* un nou nombre que anomenem irracional. No tenim idea del que és ni del que representa. El que sí que sabem



és com opera. Per exemple, el nombre que anomenem  $\sqrt{3}$  és aquell que elevat al quadrat dona 3 com a resultat.

Una volta *inventats* els nombres irracionals podem dotar-los de quotidianitat. Podem interpretar-los lligats al concepte de longitud. La manera més habitual de presentar els irracionals és demostrant que la diagonal d'un triangle rectangle de catets unitat no pot ser escrita com un nombre racional.

A la col·lecció de nombres racionals ( $\mathbb{Q}$ ) més els irracionals els anomenem reals ( $\mathbb{R}$ ).

Plantegem una altra equació:

$$(x - a)^2 + b^2 = 0 \quad (\text{K.4})$$

Per a solucionar aquesta equació passem el  $b^2$  restant a la dreta. Després eliminem segones potències efectuant una radicació:  $x - a = \sqrt{(-b^2)}$ . No sabem efectuar aquesta operació en el membre dret. Sí que podem escriure que:  $\sqrt{(-b^2)} = \sqrt{((-1) * b^2)} = \sqrt{(-1)} * \sqrt{(b^2)} = b\sqrt{-1}$ . Etiquetem amb la lletra  $i$  a  $\sqrt{-1}$ . Ara sumem  $a$  a tots dos membres. El resultat és  $x = a + bi \notin \mathbb{R}$ . En altres paraules, l'equació no presenta solució. No hi ha cap nombre real que elevat al quadrat done  $-1$ .

Perquè hi haja solució cal que *inventem* un nou nombre que anomenem *imaginari*. No tenim idea del que és ni del que representa. El que sí que sabem és com opera. Anomenem  $i = \sqrt{-1}$  a aquell nombre que elevat al quadrat dona  $-1$  com a resultat. Anomenem nombre *complex* ( $\mathbb{C}$ ) a la suma ( $a + bi$ ). Un nombre real no és més que un nombre complex que presenta un valor zero en la part imaginària.

Una volta *inventats* els nombres complexos podem dotar-los de quotidianitat. Podem interpretar-los lligats a magnituds com ara el voltatge en corrent altern, que necessita dos nombres reals per a estar especificat.

Tambe podem donar-los una descripció vectorial, atès que tenen dues coordenades (Podem escriure  $(a,b)$  en lloc de  $a+bi$ ). Definim el mòdul  $r$ , com és habitual entre vectors,  $r = \sqrt{a^2 + b^2}$  i l'angle que forma amb l'eix horitzontal també com ho faríem amb un vector:  $\tan \phi = b/a$ . Aquestes equacions permeten escriure:  $a = r \cos \phi$ ,  $b = r \sin \phi$ . Aleshores, el nombre complex l'escriuim  $r(\cos \phi + i \sin \phi)$ .

Si ara fem el desenvolupament en sèrie de Taylor de les funcions  $e^{(i\phi)}$ ,  $\sin \phi$ ,  $\cos \phi$ , comprovem de seguida que:

$$e^{(i\phi)} = \cos \phi + i \sin \phi \quad (\text{K.5})$$

Per aquest motiu una escriptura alternativa (de fet la més habitual en ciència) per a un nombre complex és  $(re^{(i\phi)})$ .

## Apèndix L

# Algunes fórmules de magnetisme

### 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,

$$F = q(v \wedge B). \quad (\text{L.1})$$

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

$$B = q \frac{v \wedge r}{r^3}. \quad (\text{L.2})$$

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 L.1. Anomenem  $V_A$  i  $V_B$  els potencials en les posicions de les càrregues  $+q$  i  $-q$ , respectivament. L'energia potencial les càrregues

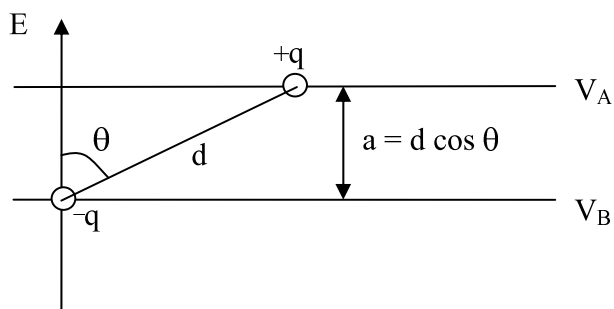


Figura L.1: Dipol elèctric en un camp elèctric E.

serà doncs,

$$\begin{aligned}
 W &= q(V_A - V_B) = q \frac{\Delta V}{a} a \approx q \left( \frac{\partial V}{\partial z} \right) d \cos \theta \\
 &= -q d E \cos \theta = -\vec{\mu} \vec{E}.
 \end{aligned}
 \tag{L.3}$$

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

### Moment magnètic d'una espira

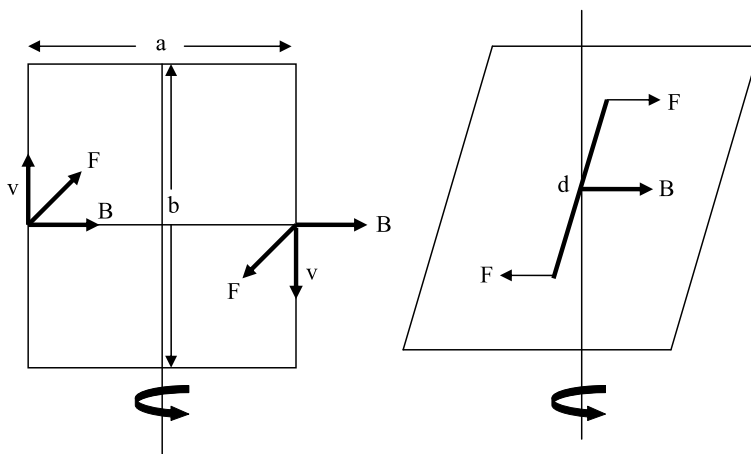


Figura L.2: Espira i dipol en un camp magnètic perpendicular.

Considerem l'espina de la figura L.2 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,

$$M = Fa = qvBa = \rho vBa = (\rho v)(ba)B = iSB, \quad (\text{L.4})$$

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,

$$M = Fd = pBd = (pd)B = \mu B. \quad (\text{L.5})$$

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

## Interacció espín-orbital

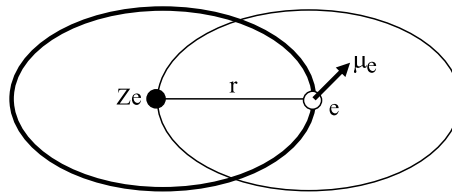


Figura L.3: Electrò en òrbita circular al voltant del nucli i moviment aparent del nucli vist per l'electró.

Considerem un electrò en òrbita circular al voltant d'un nucli. L'electró presenta un moment magnètic intrínsec  $\mu_S = \frac{e}{m}S$ . Des de la posició de l'electró hom observa un moviment aparent del nucli (vegeu figura L.3) que produeix un camp magnètic en la posició de l'electró,

$$B = Ze \frac{v \wedge r}{r^3} = \frac{Zev}{r^2}, \quad (\text{L.6})$$

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

$$\frac{B}{L} = \frac{Zev}{r^2} \frac{1}{mvr} = \frac{Ze}{mr^3} \rightarrow B = \frac{Ze}{mr^3}L. \quad (\text{L.7})$$

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

$$E_{SOC} = -\vec{\mu}\vec{B} = -\frac{e}{m}\vec{S}\frac{Ze}{mr^3}\vec{L} = -\frac{Ze^2}{m^2r^3}\vec{L}\vec{S}. \quad (\text{L.8})$$

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

$$E_{SOC} = f(r)\vec{L}\vec{S}. \quad (\text{L.9})$$

## Apèndix M

# Projecció d'un operador sobre un espai de dimensió finita

Imaginem un espai  $F$  de funcions  $f(x)$ . Triem un subespai  $m$ -dimensional  $S$  de funcions  $s(x)$ . Anomenem  $R$  al complementari ortogonal de l'espai  $S$  i  $r(x)$  a les funcions d'aquest segon subespai. Tenim doncs que  $F = S \cup R$  i que qualsevol funció  $f(x)$  la podem escriure com la suma d'una funció de cada espai:  $f(x) = s(x) + r(x)$ . Cal tenir en compte que la funció  $f(x) = 0$ , que anomenem neutre de l'espai, pertany simultàniament a  $R$ ,  $S$  i, òbviament, a  $F$ .

Definim un operador de projecció  $\hat{P}_s$  com aquell operador que aplicat sobre una funció  $f(x)$  genera la seua component  $s(x)$ :

$$\hat{P}_s f(x) = s(x). \quad (\text{M.1})$$

Aquest operador té la propietat que:

$$\int f_1(x)^* \hat{P}_s f_2(x) dx = \int [\hat{P}_s f_1(x)]^* f_2(x) dx. \quad (\text{M.2})$$

En efecte, si escrivim  $f_1(x) = s_1(x) + r_1(x)$  i  $f_2(x) = s_2(x) + r_2(x)$ .

Aleshores tenim que,

$$\begin{aligned}
\int f_1(x)^* \hat{P}_s f_2(x) dx &= \int [s_1(x) + r_1(x)]^* \hat{P}_s [s_2(x) + r_2(x)] dx \\
&= \int [s_1(x) + r_1(x)]^* s_2(x) dx \\
&= \int s_1(x)^* s_2(x) dx + \int r_1(x)^* s_2(x) dx \\
&= \int s_1(x)^* s_2(x) dx \\
\int [\hat{P}_s f_1(x)]^* f_2(x) dx &= \int [\hat{P}_s (s_1(x) + r_1(x))]^* [s_2(x) + r_2(x)] dx \\
&= \int s_1(x)^* [s_2(x) + r_2(x)] dx \\
&= \int s_1(x)^* s_2(x) dx + \int s_1(x)^* r_2(x) dx \\
&= \int s_1(x)^* s_2(x) dx,
\end{aligned}$$

que demostra la igualtat.

Imaginem ara un operador  $\hat{\mathcal{H}}$  que actua sobre les funcions  $f(x)$ . Definim la projecció  $\hat{H}^{(s)}$  d'aquest operador sobre l'espai  $S$  com l'operador que en actuar sobre funcions  $r(x)$  dóna zero i en actuar sobre funcions  $s(x)$  dóna com resultat la projecció de  $\hat{\mathcal{H}} s(x)$  sobre l'espai  $S$ . De seguida ens adonem que cal que,

$$\hat{H}^{(s)} = \hat{P}_s \hat{\mathcal{H}} \hat{P}_s. \quad (\text{M.3})$$

En efecte, imaginem que  $\hat{\mathcal{H}} s(x) = s_1(x) + r_1(x)$ . Aleshores podem comprovar que  $\hat{P}_s \hat{\mathcal{H}} \hat{P}_s$  dóna compliment a les dues propietats:

$$\begin{aligned}
\hat{H}^{(s)} r(x) &= \hat{P}_s \hat{\mathcal{H}} \hat{P}_s r(x) = \hat{P}_s \hat{\mathcal{H}} 0 = 0 \\
\hat{H}^{(s)} s(x) &= \hat{P}_s \hat{\mathcal{H}} \hat{P}_s s(x) = \hat{P}_s \hat{\mathcal{H}} s(x) = \hat{P}_s [s_1(x) + r_1(x)] = s_1(x).
\end{aligned}$$

Cal adonar-se que  $\hat{H}^{(s)}$  i  $\hat{\mathcal{H}}$  poden fàcilment no tenir cap autovector comú (per exemple en el cas que tots els autovectors de  $\hat{\mathcal{H}}$  tinguen alguna component  $r(x)$  no nul·la). Tanmateix, la representació matricial de tots dos operadors en l'espai  $S$  és idèntica. En efecte, l'element  $i, j$  de  $\hat{H}^{(s)}$  és:

$$\begin{aligned}
\mathbf{H}^{(s)}_{ij} &= \int s_i(x)^* \hat{H}^{(s)} s_j(x) dx = \int s_i(x)^* \hat{P}_s \hat{\mathcal{H}} \hat{P}_s s_j(x) dx \\
&= \int [\hat{P}_s s_i(x)]^* \hat{\mathcal{H}} [\hat{P}_s s_j(x)] dx = \int s_i(x)^* \hat{\mathcal{H}} s_j(x) dx = \mathbf{H}_{ij}.
\end{aligned}$$



Podem obtenir els autovalors i autovectors de  $\hat{H}^{(s)}$  des de:

$$\hat{H}^{(s)}\Psi_i = \hat{P}_s \hat{\mathcal{H}} \hat{P}_s \Psi_i = E_i \Psi_i. \quad (\text{M.5})$$

Atès que  $\hat{H}^{(s)}$  únicament dóna diferent de zero si actua sobre funcions  $s(x)$ , caldrà que  $\Psi_i \in S$ . Si en l'espai  $S$  tenim una base  $\{\chi_j, j = 1, 2 \dots m\}$  (no necessàriament ortogonal, i.e.,  $\langle \chi_j | \chi_k \rangle = \mathbf{S}_{jk}$ ), caldrà doncs que  $\Psi_i = \sum_j c_j^{(i)} \chi_j$ . Aleshores,

$$\begin{aligned} \hat{P}_s \hat{\mathcal{H}} \hat{P}_s \sum_j c_j^{(i)} \chi_j &= E_i \sum_j c_j^{(i)} \chi_j \\ \rightarrow \sum_j c_j^{(i)} \hat{P}_s \hat{\mathcal{H}} \chi_j &= E_i \sum_j c_j^{(i)} \chi_j \end{aligned}$$

Multiplicant per l'esquerra per  $\chi_k^*$  i integrant obtenim, per a qualsevol  $k$ ,

$$\begin{aligned} \sum_j c_j^{(i)} \langle \chi_k | \hat{P}_s \hat{\mathcal{H}} | \chi_j \rangle &= E_i \sum_j c_j^{(i)} \langle \chi_k | \chi_j \rangle \\ \rightarrow \sum_j c_j^{(i)} \langle \hat{P}_s \chi_k | \hat{\mathcal{H}} | \chi_j \rangle &= E_i \sum_j c_j^{(i)} \mathbf{S}_{kj} \\ \rightarrow \sum_j c_j^{(i)} \mathbf{H}_{kj} &= E_i \sum_j c_j^{(i)} \mathbf{S}_{kj} \end{aligned} \quad (\text{M.6})$$

Podem unir les equacions que obtenim per als diferent valors  $k = 1, 2 \dots m$  en una única equació matricial:

$$\mathbf{HC}^i = E_i \mathbf{SC}^i. \quad (\text{M.7})$$

En altres paraules, els autovalors i les autofuncions de  $\hat{H}^{(s)}$ , les podem obtenir representant matricialment l'operador  $\hat{\mathcal{H}}$  en l'espai  $S$  i diagonalitzant la matriu resultant.