


Química quàntica

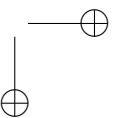
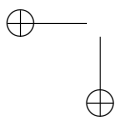
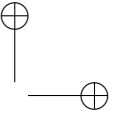
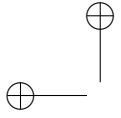
Primera part¹

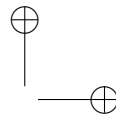
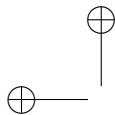
Juan Carlos Paniagua
Pere Alemany

Departament de Ciència de Materials i Química Física
Institut de Química Teòrica i Computacional (IQTC-UB)
Universitat de Barcelona

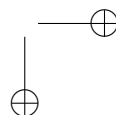
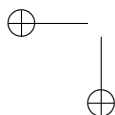
13 de setembre de 2017

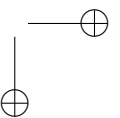
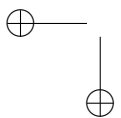
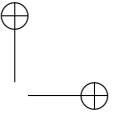
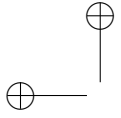
¹Aquest text és una versió revisada del publicat per l'editorial Llibres de l'Índex al gener de 1999 a Barcelona. Al febrer de 2017 es publicà sota *Llicència Internacional Creative Commons Reconeixement-NoComercial-CompartirIgual 4.0 (CC BY-NC-SA 4.0* ) al Campus Virtual de la Universitat de Barcelona, i al setembre de 2017 es publicà sota la mateixa llicència al Dipòsit Digital d'aquesta universitat (<http://diposit.ub.edu/dspace/>). Vegeu les condicions de la llicència a <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>.





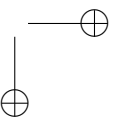
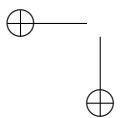
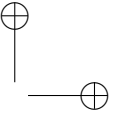
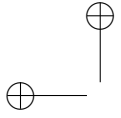
*A na Mercè i n'Alicia, que han patit gairebé
tant com nosaltres la redacció d'aquest llibre,
i a en Pol.*





No deixa de sorprendre que la major revolució científica de tots els temps hagi passat desapercibuda per al públic en general, no perquè les seves implicacions manquin d'interès, sinó perquè són tan destructives que gairebé resulten increïbles, fins i tot per als propis revolucionaris de la ciència.

Paul Davies



Pròleg

El present text consta d'una introducció a les bases de la mecànica quàntica no relativista seguida d'una exposició de les principals aplicacions d'aquesta teoria a la química. La idea d'escriure'l va sorgir a la vista de la conveniència de disposar d'un text de referència adequat per a les assignatures troncal *Introducció a la química quàntica* i *Fonaments d'espectroscòpia* de la llicenciatura en Química que s'imparteix a la Universitat de Barcelona (pla 1992). Malgrat això, en aquestes assignatures no es pot aspirar a cobrir les diferents aplicacions de la teoria més que de manera molt superficial, per la qual cosa hem decidit anar una mica més lluny i escriure un llibre que, a més de la seva funció com a llibre de text, serveixi com a obra de consulta per al químic no especialitzat en química quàntica que vulgui emprar els recursos de càlcul químic quàntic com a eina auxiliar per al seu treball.

La necessitat d'un nou llibre sobre química quàntica sembla qüestionable, atès el considerable nombre de textos publicats sobre la matèria; no obstant això, la major part d'aquests es poden classificar, *grosso modo*, en quatre grups:

- textos en què es proporciona una introducció als rudiments mínims de mecànica quàntica necessaris per presentar una discussió elemental de l'enllaç químic;
- textos en què es descriuen breument els principals mètodes de càlcul químic quàntic amb un enfocament pràctic orientat a abordar les aplicacions més usuals, sense desenvolupar la fonamentació d'aquests mètodes a partir de principis mecanicoquàntics i limitant al mínim possible l'aparell matemàtic;
- textos en què s'introdueixen els principis en els quals es basa la mecànica quàntica sense eludir l'aparell matemàtic d'aquesta teoria i s'apliquen a l'estudi de l'estructura de la matèria, incloent-hi una visió general dels diferents mètodes de càlcul químic quàntic i, en alguns casos, una introducció a les bases de l'espectroscòpia;

- textos dirigits a especialistes en química quàntica, en què es donen per sabuts els fonaments de la mecànica quàntica i s’aborda directament la discussió detallada d’un o diversos aspectes de la química quàntica, segons el grau d’especialització de l’obra.

Els textos del primer grup són d’utilitat per a les assignatures orientades cap a una primera presa de contacte amb la química estructural, com és el cas de l’assignatura *Enllaç químic i estructura de la matèria*. Els del segon grup estan generalment dirigits al químic que ha d’efectuar puntualment càlculs mecanicoquàntics senzills com a complement a un treball experimental i, no desitjant dedicar més temps de l’indispensable a aquesta tasca, es conforma amb un seguit de “receptes” que l’orientin sobre la utilitat de cada mètode. Els del tercer grup solen estar orientats a cursos d’especialització o de postgrau, i els del quart estan pensats per al químic quàntic que desitja ampliar coneixements, per exemple, per aprofundir en una tècnica de càlcul que no domina.

El present text té un objectiu ambiciós: presentar una formulació completa dels principis de la mecànica quàntica partint de zero, i connectar-la amb les aplicacions a l’estudi de l’estructura de la matèria, l’espectroscòpia i la reactivitat, sense oblidar les interpretacions qualitatives, tot això mantenint el nivell matemàtic de les assignatures troncales d’una llicenciatura en química. Dit d’una altra manera, pretenem cobrir els objectius dels grups segon i tercer de la classificació anterior, eliminant bona part de l’aparell matemàtic que inclouen els textos del tercer grup per reduir l’extensió de l’obra i facilitar-ne la lectura. Encara que hem procurat connectar amb el tractament de l’estructura molecular que es presenta en els textos sobre l’enllaç químic, no ens detindrem a desenvolupar el que ja es descriu en aquests, com, per exemple, la descripció sistemàtica de les propietats periòdiques dels elements o la informació que es pot obtenir a partir de les configuracions electròniques.

Cal admetre que els programes que implementen els mètodes de càlcul químic-quàntic més estesos han assolit un grau d’automatització tal que es pot aconseguir una destresa considerable en l’ús i en l’anàlisi dels seus resultats sense un coneixement previ dels principis de la mecànica quàntica. Una prova n’és l’auge que estan tenint els llibres que hem classificat dins del segon grup. Malgrat això, cal una certa formació bàsica per apreciar correctament el grau d’aproximació de cada mètode, seleccionar el més escaient per a cada aplicació, calibrar-ne la fiabilitat dels resultats i saber interpretar-los correctament, especialment quan aquests no coincideixen amb el que s’esperava. És per això que hem cregut convenient cobrir amb deteniment tant els fonaments com les aplicacions. De tota manera, considerant que bona part de les aplicacions no requereixen pas un coneixement exhaustiu dels principis de la mecànica quàntica, hem procurat que els dos darrers capítols, dedicats bàsicament a les aplicacions, puguin ser consultats de forma pràcticament independent de la resta del text i ser així d’utilitat a químics interessats només en els aspectes més aplicats de la química quàntica.

Evidentment, l’interès de la química quàntica no es limita a la seva utilitat com a eina de càlcul de les propietats moleculars. La formació quàntica és essencial per al desenvolupament correcte de la *intuïció química*, que juga un paper

molt important en diverses àrees de la química (paper dels orbitals frontera en la reactivitat, mecanismes de reacció, equilibri conformacional, interaccions intermoleculares), i per entendre moltes tècniques experimentals modernes (tècniques espectroscòpiques, microscòpia d'efecte túnel, làsers, etc.). Al marge de tot això, creiem, però, que la formació quàntica en el bagatge d'un químic ha de servir per a alguna cosa més que per proporcionar una eina de càlcul o explicar el fonament d'una sèrie de tècniques experimentals. La revolució quàntica, produïda en el primer quart del segle XX i reafirmada per una multitud d'experiments anteriors i posteriors, ha posat de manifest que les molècules no es comporten de la manera que hauríem d'esperar si s'extrapola a l'escala microscòpica la nostra percepció de la naturalesa. La limitació de les nostres observacions a sistemes d'una determinada escala ens ha ocultat durant segles la verdadera naturalesa del món en què vivim i del que en formem part, mostrant-nos unes lleis de comportament límit que, en molts aspectes, difereixen notablement de les que regeixen l'univers, des de l'escala subatòmica fins a l'astronòmica. Renunciar al fet que un estudiant de química adquireixi un cert coneixement d'aquestes lleis, independentment de l'especialització a la qual orienti els seus estudis, seria com ocultar l'esfericitat de la terra a un navegant postcolombí perquè pretén limitar el seu àmbit de navegació a la mar Mediterrània.

La fonamentació de la mecànica quàntica és una qüestió força més complexa que l'esfericitat de la terra, i és tot un repte intentar exposar-la de forma assequible per al principiant sense renunciar al rigor físic ni eludir-ne els aspectes més delicats. Per això hem tractat amb cert deteniment la física d'algunes qüestions bàsiques, com ara el significat físic de la funció d'ona (més enllà de la interpretació del seu quadrat com a densitat de probabilitat) o l'spin de les partícules, propietat d'inqüestionable importància en la química.

Les profundes diferències que hi ha entre el comportament de la matèria en les escales molecular i macroscòpica fa que les lleis de la mecànica quàntica resultin poc (per no dir gens) intuïtives, per la qual cosa molts autors opten per una introducció gradual que permeti analitzar alguns aspectes del comportament quàntic de sistemes senzills abans de presentar la formulació completa de la teoria. Aquesta manera de procedir, a part de requerir un temps considerable, pot dificultar la visió global de la teoria. Per exemple, la presentació del principi d'indeterminació com una limitació dels sistemes de mesura emprats i la “deducció” de l'equació de Schrödinger per a sistemes senzills a partir de nocions de física ondulatoria combinades amb hipòtesis quàntiques prèvies a la formulació definitiva de la teoria poden enfosquir el caràcter general d'una i altra. En aquest text hem optat per introduir la mecànica quàntica “agafant el bou per les banyes”, la qual cosa exigirà un esforç inicial considerable; tanmateix, el lector perseverant veurà amortitzada aquesta inversió inicial durant la resta de l'exposició, que segueix una línia deductiva molt directa a partir dels postulats. Amb l'esperança d'evitar que aquesta introducció teòrica se li entravessi al lector, hem intercalat un gran nombre d'exemples que il·lustren el significat i l'aplicació de cada concepte nou. Això planteja un problema d'ordenació temàtica, ja que aquests exemples es basen en sistemes que s'estudiaran en capítols posteriors, però creiem que aquest

inconvenient es veu amplament compensat per l'avantatge que suposa il·lustrar cada concepte immediatament després de la seva introducció.

En algun cas hem sacrificat el rigor per evitar que l'aparell matemàtic enfosqueixi el contingut físic de l'exposició, i hem omès moltes deduccions matemàtiques per posar un major èmfasi en les interpretacions físiques. Així, les solucions de l'equació de Schrödinger independent del temps es dedueixen únicament per als casos trivials, atès que la seva resolució en els casos més complexos no aporta cap nova informació d'interès físic. Malgrat això, és innegable que l'assimilació del llenguatge matemàtic inherent a la teoria facilita molt la comprensió d'aquesta. Per això s'han inclòs alguns desenvolupaments que, encara que resultin un pèl carregosos, són especialment útils per comprendre determinats aspectes físics. És el cas, per exemple, del mètode de pertorbacions dependents del temps, que s'ha desenvolupat fins al segon ordre per poder mostrar l'origen dels processos bifotònics, en els quals es basen tècniques tan importants com l'espectroscòpia Raman. Per pal·liar la dificultat que presenten aquests desenvolupaments, s'ha posat una cura especial en introduir els conceptes matemàtics que no són elementals i detallar els passos que no siguin evidents en les deduccions, confiant que malgrat l'augment que això implica en la llargària del text, suposi un estalvi per al lector, evitant-li haver de consultar fonts externes o deduir els passos necessaris per passar d'una equació a la següent.

La limitació que ens hem imposat en l'extensió del text ens ha obligat a seleccionar les aplicacions i a posar una especial cura en evitar les repeticions. Així, hem optat per no dedicar un capítol independent als àtoms polieletrònics, plantejant-ne l'estudi com un cas particular del de les molècules. Al nostre entendre, l'estructura electrònica dels àtoms rep, en molts textos de química quàntica, una atenció excessiva pel que fa a la seva importància en la química en comparació amb la de l'estructura molecular. No veiem cap argument pedagògic clar per defensar aquesta opció, ja que els mètodes que s'apliquen a l'anàlisi de l'estructura atòmica són bàsicament els mateixos que s'empren per analitzar l'estructura electrònica molecular sota l'aproximació de Born-Oppenheimer. Més aviat creiem que es tracta d'una tradició heretada dels temps en què la mecànica quàntica només podia aspirar a l'estudi de sistemes molt senzills, reforçada per la temptació de desenvolupar més a fons els problemes més fàcils de tractar. La mancança més important que la selecció d'aplicacions ha comportat és tal vegada l'absència de tractaments quàntics de l'estructura electrònica dels sòlids i de les col·lisions intermoleculares. La necessitat d'ajustar-nos al guió de les matèries troncal ens ha portat a prescindir d'aquestes interessants derivacions de la química quàntica en favor d'un estudi de la interacció radiació-matèria i les bases de l'espectroscòpia. Aquesta aplicació, per si sola, podria ocupar tant d'espai com la resta del llibre, per la qual cosa hem optat per desenvolupar-la de manera general, limitant la discussió de tècniques particulars a alguns exemples intercalats per il·lustrar-ne el desenvolupament. En aquesta part del text s'ha anat una mica més enllà que en altres llibres de nivell similar, incloent-hi la discussió d'alguns fenòmens, com ara l'activitat òptica, que es solen desenvolupar en obres més especialitzades i amb un formalisme més sofisticat.

En el llibre s’empren diferents formats de text per diferenciar amb facilitat els postulats, els teoremes, les demostracions i altres desenvolupaments matemàtics, els exemples i els exercicis, amb l’objectiu que no trenquin la continuïtat de l’exposició i puguin passar-se per alt en una lectura de repàs. Els exemples s’han indicat amb el símbol ☉ , i les demostracions de teoremes i altres deduccions, amb el símbol ☉ . Cada exercici s’ha intercalat en el text en el moment oportú, incloent en la majoria dels casos la indicació del resultat, amb la confiança que això animi el lector a realitzar-los. Les comprovacions de relacions matemàtiques poc rellevants i els exercicis que presenten certa dificultat s’han marcat amb el símbol ☉ i poden ser omesos en una primera lectura. Creiem molt convenient, però, que l’estudiant resolgui com a mínim la resta d’exercicis per assegurar una correcta assimilació de la matèria exposada. S’ha emprat un tipus de lletra més petit per a alguns fragments del text que poden ser passats per alt en una primera lectura sense que això trenqui la continuïtat de l’exposició.

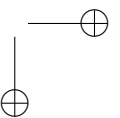
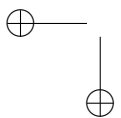
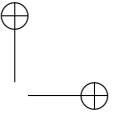
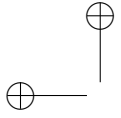
Les referències a obres de caire general s’indiquen mitjançant el nom del primer autor entre claudàtors i es recullen al final de cada capítol. Les referències més específiques (en especial, els articles de recerca) s’han reduït al mínim indispensable, i s’indiquen com a notes a peu de pàgina.

Aquest llibre s’ha beneficiat de les discussions que, al llarg dels anys, hem mantingut amb els companys del Departament de Química Física i de les revisions que alguns d’ells han efectuat de diferents parts del text. En particular, en Xavier Giménez ha aportat valuosos suggeriments al mateix temps que ens ajudava a preparar la versió catalana del text. Així mateix, alguns dels exercicis inclosos són fruit de la col·laboració entre els professors que han participat en les assignatures relacionades amb la química quàntica i l’espectroscòpia. El nostre més sincer agraïment a tots ells, així com a en Joan Adroer i en Juan Miguel Bocanegra, que han realitzat la major part de les figures i ens han ajudat a compaginar el text, i a en Fernando Mota, que s’ha mostrat sempre disposat a resoldre els problemes informàtics que han anat sorgint en la confecció de les figures. Volem fer extensiu el nostre agraïment també als nostres alumnes, que amb els seus dubtes i preguntes ens han forçat a buscar nous enfocaments per als aspectes més delicats de la teoria, fins a trobar la forma d’exposar-los que ens sembla més eficaç. Sense l’incentiu de les classes ens hagués resultat molt difícil escriure un llibre amb vocació pedagògica.

Per acabar, un prec al lector. Confiem que aquest text susciti un allau de crítiques, comentaris i suggeriments que ens animi a preparar com més aviat una nova edició. Com ocorre amb els programes informàtics, ningú millor que els usuaris per detectar-ne les deficiències que hagin passat inadvertides als autors.

Barcelona, desembre de 1998

Els autors



Índex

PRIMERA PART

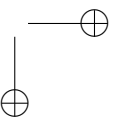
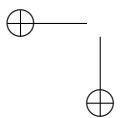
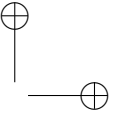
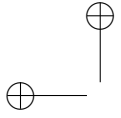
1. Introducció
2. Bases de la mecànica quàntica
3. Aplicacions preliminars
4. Àtoms monoelectrònics
5. Mètodes aproximats

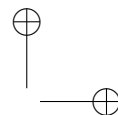
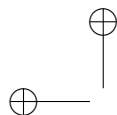
SEGONA PART

6. Àtoms i molècules

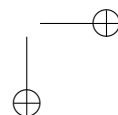
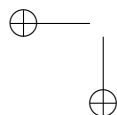
TERCERA PART

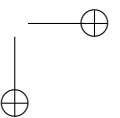
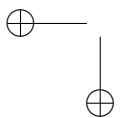
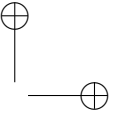
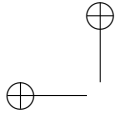
7. Interacció entre matèria i radiació
8. Aplicacions: mètodes *ab initio*
9. Aplicacions: mètodes semiempírics





PRIMERA PART



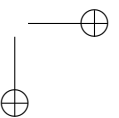
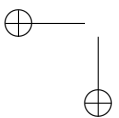
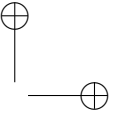
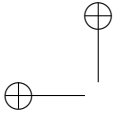


Índex

Pròleg	v
Índex	xi
PRIMERA PART	xiii
1 Introducció	1
1.1 Química quàntica	1
1.2 Antecedents de la teoria quàntica	2
1.2.1 Radiació del cos negre	3
1.2.2 Efecte fotoelèctric i capacitats calorífiques	6
1.2.3 Efecte Compton	8
1.2.4 Espectres atòmics	9
1.2.5 Formulació definitiva de la teoria quàntica	11
1.3 Bibliografia	12
2 Bases de la mecànica quàntica	15
2.1 Primer postulat	16
2.2 Densitat de probabilitat	28
2.3 Segon postulat	34
2.4 Funcions i valors propis d'un operador	41
2.4.1 Expressió matricial de l'equació de valors propis	48
2.4.2 Completesa de les funcions pròpies d'un operador hermític	57
2.5 Tercer postulat	61
2.6 Quart postulat	68
2.7 Valor esperat i indeterminació d'un observable	74
2.8 Cinquè postulat	81
2.9 Sistemes conservatius	82
2.9.1 Estats estacionaris	82
2.9.2 Estats no estacionaris	85
2.10 Recapitulació	89
2.11 Bibliografia	90

3	Aplicacions preliminars	91
3.1	Partícula lliure	91
3.2	Caixa de potencial unidimensional	95
3.3	Estats lligats i no lligats	106
3.4	Oscil·lador harmònic unidimensional	108
3.4.1	Significat de la penetració en zones clàssicament prohibides	115
3.5	Efecte túnel	117
3.6	Oscil·lador harmònic bidimensional. Operadors separables	127
3.7	Relacions d'indeterminació	135
3.7.1	Justificació de l'energia de punt zero	140
3.7.2	Indeterminació energia-temps	141
3.8	Observables compatibles	143
3.9	Constants del moviment	149
3.10	Moment angular orbital d'una partícula	151
3.11	Partícula sotmesa a una força central	158
3.12	Sistema aïllat de dues partícules	160
3.12.1	Rotor rígid de dues partícules	163
3.13	Bibliografia	167
4	Àtoms monoelectrònics	169
4.1	Orbitals hidrogenoides	169
4.1.1	Funció de distribució radial	188
4.2	Unitats que s'utilitzen en la química quàntica	192
4.3	Moment angular d'spin	195
4.3.1	Operadors d'spin	201
4.3.2	Spinorbitals	207
4.3.3	Col·lapse en les mesures de l'spin	211
4.4	Reformulació dels dos primers postulats	213
4.5	Bibliografia	213
5	Mètodes aproximats	215
5.1	Mètode variacional	215
5.1.1	Extensions del mètode variacional	224
5.1.2	Funcions variacionals lineals	228
5.2	Mètode pertorbacional	242
5.2.1	Nivells no degenerats	245
5.2.2	Nivells degenerats	255
5.3	Bibliografia	263
A	Nombres complexos	265
B	Coordenades esfèriques	269
C	Espais vectorials	273
D	Relacions trigonomètriques	277

<i>Índex</i>	xvii
E Integrands parells i senars	279
F Integrals resoltes	283
G Funcions d'operadors	285
H Partícula en una zona de potencial constant	289
I Mètode d'ortogonalització d'Schmidt	291
J Diagonalització de matrius	293
K Matrius de rotació al voltant d'un eix	297
L Paquet d'ones lliure	299
M Constants físiques	307
N Factors de conversió	309



Capítol 1

Introducció

1.1 Química quàntica

La *química quàntica* es pot definir, de forma molt general, com l’aplicació de la teoria quàntica a la química¹ i el seu objectiu principal és l’estudi del comportament de la matèria a partir del de les partícules que la constitueixen: electrons i nuclis integrats en àtoms i molècules o formant estructures esteses en els sòlids. En alguns casos la química quàntica és capaç de resoldre per si sola qüestions d’interès químic, com ara el càlcul de la geometria o el moment dipolar d’una molècula, l’elucidació del mecanisme d’una reacció o la interpretació d’un espectre de cara a l’obtenció d’informació estructural sobre l’espècie implicada. En d’altres, s’ha de recórrer a la *mecànica estadística* per estendre a l’escala macroscòpica els resultats d’un estudi quàntic realitzat a escala atòmica; aquest és el cas de certs detalls dels espectres, com ara les intensitats relatives de les seves línies, i del càlcul de les propietats termodinàmiques d’un gas (entropia, capacitat calorífica, etc.).

Encara que les primeres aplicacions de la teoria quàntica als sistemes químics són pràcticament tan antigues com la teoria mateixa (el 1927 ja es va aplicar a l’estudi de l’ H_2 i l’ H_2^+ el formalisme quàntic desenvolupat entre els anys 1925 i 1926), la complexitat dels càlculs que comporta l’estudi mecanicoquàntic de la major part dels sistemes d’interès químic ha limitat durant molts anys l’interès pràctic de la química quàntica, la qual, malgrat això, no ha deixat mai de ser una eina de gran utilitat per racionalitzar i interpretar fenòmens químics. Aquesta situació ha canviat radicalment a partir dels anys seixanta gràcies al desenvolupament espectacular dels ordinadors digitals, que ha anat acompanyat d’una no menys espectacular ampliació de la capacitat predictiva de la química quàntica. En l’actualitat, aquesta disciplina no tan sols representa un útil complement a certs treballs de laboratori, com pot ser el disseny d’una nova síntesi d’un produc-

¹Ens hem referit a la “teoria quàntica” en lloc de “mecànica quàntica” per donar cabuda a la teoria quàntica de la radiació electromagnètica, que és necessària per obtenir una descripció completa de la interacció entre matèria i radiació. No obstant això, el tractament que s’efectua d’aquesta interacció en la major part dels textos de química quàntica, aquest inclòs, emprava una descripció clàssica de la radiació, i només necessita la vertent mecànica del formalisme quàntic.

te, sinó que competeix avantatjosament amb algunes tècniques experimentals. Per exemple, pot ser més fàcil identificar un intermedi de reacció mitjançant càlculs químicoc quàntics que emprant tècniques experimentals, amb l'avantatge addicional que els primers proporcionen informació molt diversa sobre l'estructura, l'energia i altres propietats de l'intermedi. De la mateixa manera, el càlcul de geometries moleculars sol ser, per a molècules de mida intermèdia, més precís i econòmic que la seva determinació per difracció de raigs X. Aquesta situació evoluciona contínuament, i en els darrers anys la química quàntica està ampliant el seu camp d'aplicació a problemes tan complexos com la interacció enzim-substrate, en el terreny de la recerca, o el disseny de nous fàrmacs amb propietats predeterminades, entre d'altres aplicacions industrials.

1.2 Antecedents de la teoria quàntica

A finals del segle XIX la física es considerava una ciència quasi perfecta: la major part dels fenòmens de la naturalesa semblava que es podien explicar, en última instància, sobre la base de

- les lleis establertes per Isaac Newton a finals del segle XVII per explicar la mecànica i la gravitació;
- les lleis proposades per James Clerk Maxwell, que unificaren i completaren els descobriments realitzats fins a mitjan segle XIX sobre l'electricitat i el magnetisme, permetent de connectar aquesta àrea de la física amb l'òptica i, per tractar sistemes amb moltes partícules;
- els principis de la termodinàmica, que s'anaren perfilant a partir de moltes contribucions realitzades des de finals del segle XVIII fins a principis del XX.

En els pocs casos en què fallava aquest esquema, es solia suposar que hi havia algun error en l'aplicació de la teoria o en la interpretació dels resultats experimentals, abans que qüestionar la validesa dels principis. Alguns pensaven, de fet, que la física era una ciència acabada: l'única cosa que restava per fer era aplicar a cada problema físic les lleis pertinents i desenvolupar les tècniques de càlcul adequades quan no estiguessin disponibles.

Malgrat tot, els escassos fets que no encaixaven en la teoria acabarien per derruir, a principis del segle XX, una bona part d'aquell edifici que semblava tan sòlid, donant lloc a la major revolució que ha conegut la física: el desenvolupament de les teories *quàntica* i *relativista*. La primera permet entendre el comportament de la matèria a escala atòmica, que no s'ajusta a les lleis de Newton i de Maxwell, i la relativitat explica el moviment dels objectes amb velocitats comparables a la de la llum, que s'aparta de la mecànica newtoniana, i proporciona un nou marc per entendre la gravitació.

La relativitat té una escassa incidència en la química i no es sol incloure en el currículum de les llicenciatures corresponents. Això es deu al fet que les molècules no assolixen velocitats que requereixin un tractament relativista i, encara que la

velocitat dels electrons pugui arribar a ser comparable a la de la llum, els efectes relativistes que se'n deriven poden, en bona part, ser incorporats *a posteriori* a un tractament no relativista. D'altra banda, els efectes gravitatoris són completament negligibles a escala atòmica. La mecànica quàntica, en canvi, és indispensable per entendre el comportament dels electrons i els nuclis que constitueixen la matèria i per explicar les propietats d'aquesta d'acord amb el comportament esmentat, per la qual cosa juga un paper essencial en la química moderna. D'ara endavant emprarem el qualificatiu “clàssic” per referir-nos a l'estatus de la física a començaments del segle XX i per diferenciar-lo de les teories quàntica i relativista. Aquestes teories condueixen al formalisme clàssic quan s'apliquen a sistemes macroscòpics amb velocitats petites, de manera que aquest formalisme seguirà vigent en un gran nombre de situacions.

Així com la teoria relativista es basa en uns pocs principis d'enunciat simple (encara que no per això trivial), deguts essencialment a la genial aportació d'Albert Einstein, la mecànica quàntica s'estructura en una complexa col·lecció de postulats la formulació dels quals fou el fruit final de nombroses contribucions que es succeïren durant el primer quart del segle XX. La història d'aquest procés és apassionant per a qui coneix la teoria; en canvi, per a l'estudiant que s'enfronta per primer cop a la matèria, l'esforç que suposa assimilar les diferents aproximacions a la formulació definitiva pot ser un obstacle més que un ajut a la comprensió d'aquesta. Aquestes aproximacions permeten resoldre problemes concrets i van incloure algunes hipòtesis ben encaminades, tot i que no sempre admeteren la generalització necessària per erigir-se en una teoria general i, en alguns casos, inclogueren hipòtesis clarament incorrectes, com és el cas de les òrbites circulars de l'electró de l'àtom d'hidrogen en el model de Bohr. L'escurçament progressiu del temps que es dedica a les matèries bàsiques en les llicenciatures de química fa que s'hagi de posar una especial cura en evitar les duplicacions d'esforços i, en conseqüència, hem optat per dedicar un espai molt reduït als antecedents de la teoria quàntica, limitant-nos a una exposició descriptiva dels principals fets experimentals i les propostes més importants. Remetem al lector interessat en una presentació més detallada a la referència [Eisberg], capítols 1 a 4. Els primers capítols de les referències [Galindo] i [Messiah] ofereixen sengles discussions més breus. Una aproximació molt amena, que proporciona una descripció de primera mà de la personalitat de cada protagonista, es pot trobar al capítol VII de la referència [Gamow]. El llibre de divulgació [Gribbin] inclou aspectes històrics junt amb explicacions dels aspectes més sorprenents de la teoria quàntica. Una descripció ben documentada dels esdeveniments, acompanyada d'una bona munió de referències, es pot trobar al capítol 10 del llibre [Laidler].

1.2.1 Radiació del cos negre

El primer pas de la revolució quàntica el donà, curiosament, un físic fermament convençut de la solidesa de la física clàssica, Max Planck. El 14 de desembre de 1900 presentà en una reunió de la Societat Alemanya de Física una proposta per resoldre una de les paradoxes que tenia plantejades la física: la catàstrofe

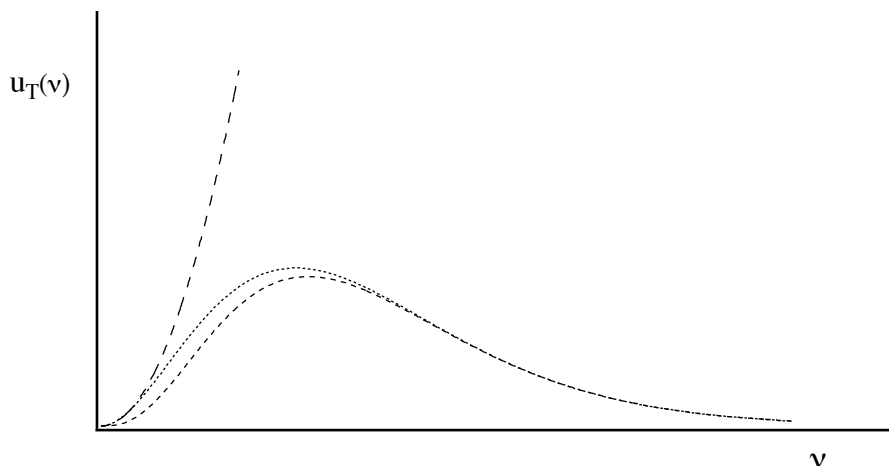


Figura 1.1: Densitat d’energia freqüència de la radiació del cos negre a una temperatura T . Les línies de traços llargs, de traços curts i de punts indiquen, respectivament, les previsions de les lleis de Rayleigh-Jeans, de Wien i de Planck. Aquesta darrera coincideix pràcticament amb els resultats experimentals.

ultraviolada. El 1860, Gustav Robert Kirchhoff demostrà, mitjançant arguments termodinàmics, que la densitat d’energia per unitat de freqüència u de la radiació en equilibri amb les parets interiors d’una cavitat tancada a una temperatura T havia de ser independent de la naturalesa de les parets interiors, depenent únicament de la freqüència i de la temperatura ($u_T(\nu)$). Aquesta radiació es pot analitzar obrint un petit forat en la cavitat que deixi escapar una fracció de la radiació prou petita per no alterar l’equilibri al seu interior. A temperatures no massa elevades l’emissió en el visible és molt petita i el forat es veu negre, per la qual cosa s’anomenà *radiació del cos negre* a aquesta emissió. El 1894, Wilhelm Carl Otto Fritz Franz Wien deduí una llei que reproduïa correctament els resultats experimentals disponibles aleshores per a $u_T(\nu)$:

$$u_T(\nu) = \alpha \nu^3 e^{-\beta \nu / T},$$

on α i β són constants universals (fig. 1.1). El juny de 1900 Lord Rayleigh publicà un petit article on comentava la dubtosa validesa de les hipòtesis en les quals Wien havia basat la seva deducció i, partint d’unes premisses més plausibles, arribà a la conclusió que la densitat de radiació del cos negre havia de ser proporcional a $\nu^2 T$. Al cap d’uns anys, Rayleigh va reelaborar la deducció d’aquesta llei que, incorporant una correcció deguda a James Hopwood Jeans, adoptà la forma:

$$u_T(\nu) = \frac{8\pi \nu^2 k_B T}{c^3},$$

on k_B és la constant de Boltzmann. Fins aleshores només s’havien fet mesures en les zones del visible i de l’ultraviolat proper de l’espectre i els resultats mostraven una disminució d’ $u_T(\nu)$ amb ν , concordant amb la llei de Wien. L’octubre del 1900 Heinrich Rubens i Ferdinand Kurlbaum van presentar noves mesures que arribaven fins a la zona de l’infraroig. Encara que aquestes confirmaven la presència d’un màxim a la corba $u_T(\nu)$, en concordància amb la llei de Wien, també posaven en evidència una apreciable discrepància amb aquesta en la zona de l’infraroig. La llei de Rayleigh-Jeans, en canvi, donava un millor ajust com menor era la freqüència, però a freqüències elevades conduïa a una previsió absurda que s’anomenà *catàstrofe ultraviolada*: la densitat d’energia radiant hauria de tendir a ∞ en créixer la freqüència (fig. 1.1).

Davant els resultats de Rubens i Kurlbaum, Planck suggerí l’equació empírica següent:

$$u_T(\nu) = \frac{\alpha \nu^3}{e^{\beta \nu/T} - 1}.$$

Aquesta expressió coincideix amb la llei de Wien a freqüències altes ($e^{\beta \nu/T} \gg 1$) i amb la de Rayleigh a freqüències baixes ($e^{\beta \nu/T} \approx 1 + \frac{\beta \nu}{T}$). L’endemà de la presentació dels seus resultats, Rubens, que s’havia passat la nit ajustant-los a l’equació proposada per Planck, li va confirmar que, dins els marges de l’error experimental, totes les mesures que havia realitzat hi concordaven. Això portà Planck a treballar durant algunes setmanes per intentar trobar una justificació teòrica de la seva equació, i el desembre proposà l’equació

$$u_T(\nu) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/k_B T} - 1}, \quad (1.1)$$

deduïda introduint una suposició a la qual, inicialment, no donà més valor que el d’una hipòtesi *ad hoc* per obtenir l’expressió matemàtica buscada. La hipòtesi era que les parets del recipient es comportaven, pel que fa a l’emissió i absorció de radiació, com un conjunt d’oscil·ladors harmònics amb una energia relacionada amb la seva freqüència segons l’equació:

$$E_{n,\nu} = nh\nu, \quad \text{amb } n = 0, 1, 2, \dots,$$

on h és una constant el valor de la qual fou determinat mitjançant un ajust de la llei a les dades experimentals.² Aquesta constant jugaria un paper destacat en el desenvolupament posterior de la teoria quàntica i se la coneix avui en dia com a *constant de Planck*.

Encara que la hipòtesi de Planck era contrària a la intuïció de qualsevol físic de l’època, no era incompatible amb la informació experimental disponible. En efecte, el valor obtingut per a h era summament petit ($\approx 7 \times 10^{-34}$ Js), de manera que les discontinuïtats energètiques en els oscil·ladors eren massa petites per poder

²Aquest ajust li va permetre també obtenir, per primer cop, el valor de la constant de Boltzmann k_B , i, a partir del quocient d’aquesta i la constant dels gasos R , determinar el nombre d’Avogadro N_A .

ser detectades. Per exemple, els canvis energètics mínims per a un oscil·lador amb una freqüència en la zona visible de l'espectre ($\nu \approx 6 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$) són de l'ordre d'uns $4 \times 10^{-19} \text{ J}$, una magnitud insignificant a escala macroscòpica (fig. 1.2). Tanmateix, pocs van pensar que la proposta de Planck reflectís realment una

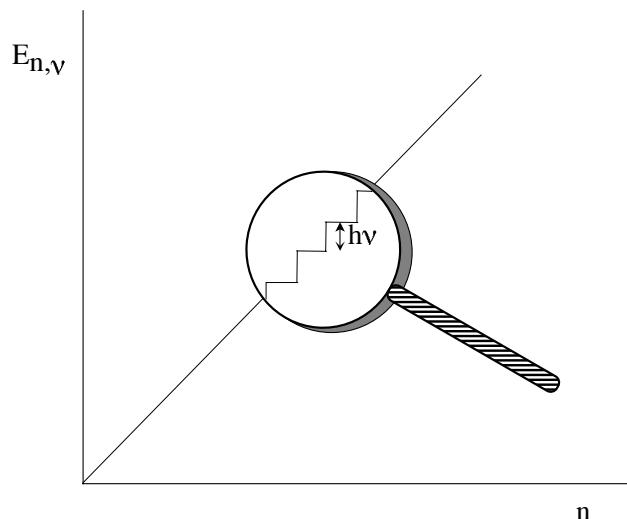


Figura 1.2: La discontinuïtat en l'energia de la radiació passa desapercebuda a escala macroscòpica.

propietat de la matèria i en els anys posteriors les referències a aquesta proposta acostumaven a ser desfavorables. Per exemple, Jeans va publicar un treball el 1905 on criticava l'“error” comès per Planck en no fer tendir h a zero en la seva deducció. Planck va estar més de deu anys intentant encaixar sense èxit la seva hipòtesi en la física clàssica i fins el 1911 no admeté clarament la necessitat de modificar la mecànica per donar cabuda a la hipòtesi de la quantització de l'energia.

1.2.2 Efecte fotoelèctric i capacitats calorífiques

El pas següent cap a la teoria quàntica el va donar Einstein el 1905, en proposar la discontinuïtat de l'energia de la radiació electromagnètica de freqüència ν :

$$E_{rad,\nu} = nh\nu, \quad \text{amb } n = 0, 1, 2, \dots$$

La seva proposta es basava en l'anàlisi del comportament de la radiació en l'efecte fotoelèctric, la fotoionització dels gasos i la fluorescència. El argument més convincent era, tal vegada, el del primer d'aquests fenòmens. El 1887 Heinrich Rudolph Hertz havia descobert que un metall exposat a la radiació electromagnètica pot emetre electrons. Estudis posteriors d'aquest *efecte fotoelèctric* en diferents metalls i amb radiació de característiques diverses posà de manifest que per a cada metall existeix una freqüència llindar ν_0 per sota de la qual no es produeix

cap emissió electrònica, per molt intensa que sigui la radiació. A més, l'energia cinètica màxima dels electrons emesos no depèn de la intensitat de la radiació (que només influeix en el nombre d'electrons emesos), sent proporcional a $\nu - \nu_0$ (fig. 1.3). Aquests resultats són inexplicables en un context clàssic, en el qual l'energia

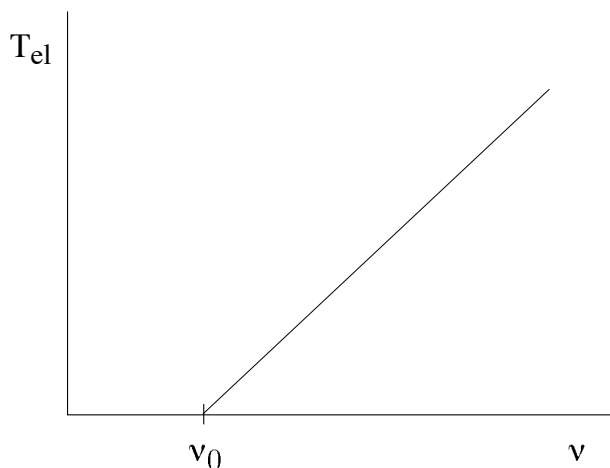


Figura 1.3: Energia cinètica dels electrons emesos per un metall sotmès a una radiació de freqüència ν .

que transporta una ona electromagnètica és una funció de la seva intensitat. En canvi, Einstein suposà que la radiació monocromàtica de freqüència ν consta d'un nombre finit de quantitats indivisibles o “quanta” d'energia $h\nu$, als quals més tard s'anomenaria *fotons*.³

$$E_{fotó,\nu} = h\nu \tag{1.2}$$

També va suposar que, per emetre un electró, el metall només pot absorbir un fotó, amb la qual cosa l'explicació de l'efecte fotoelèctric resulta trivial. En efecte, si l'energia necessària per arrencar els electrons més làbils és $h\nu_0$, els fotons amb una freqüència inferior a ν_0 seran incapaços de produir fotoemissió, i si el fotó té una freqüència $\nu > \nu_0$, l'energia sobrant $h(\nu - \nu_0)$ quedarà com a energia cinètica de l'electró emès. D'altra banda, si s'augmenta la intensitat de la radiació, s'augmenta el nombre de fotons i, en conseqüència, el nombre d'electrons emesos, però no llur energia cinètica.

Com en el cas de la proposta de Planck, la d'Einstein no va ser considerada molt seriosament per la comunitat científica, atesa la forta evidència disponible del caràcter ondulatori de la radiació. Einstein, que n'era conscient, suggeria al seu article un comportament *dual* de la radiació que més tard s'estendria a la matèria: la teoria ondulatoria és inadequada per descriure processos en els quals

³En realitat, Einstein, que sembla que fins al 1907 no va acceptar la quantització de l'energia de la matèria proposada per Planck, no emprà la constant h en el seu article, expressant l'energia dels quanta de la radiació en la forma equivalent $R\beta\nu/N_A$.

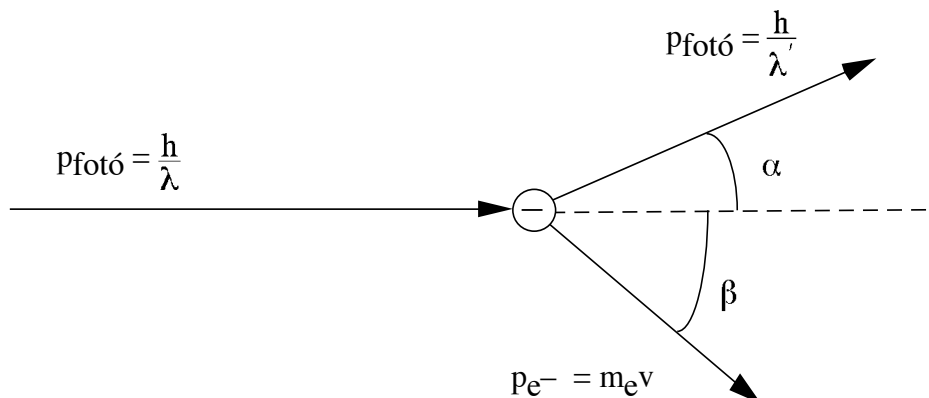


Figura 1.4: Un fotó de longitud d'ona λ que col·lisiona amb un electró en repòs li transmet part del seu moment i és dispersat amb una longitud d'ona λ' major.

intervé un sol fotó, com ara l'efecte fotoelèctric i l'emissió i absorció radiatives, però continua sent vàlida per interpretar els fenòmens que resulten d'una mitjana sobre el comportament de molts fotons, com passa en la interferència i la difracció.

El 1907 Einstein va publicar un article en què, per primer cop, s'apliquen hipòtesis quàntiques a problemes no relacionats amb la radiació. Es tractava d'explicar la disminució de la capacitat calorífica dels sòlids a temperatures baixes en relació amb el valor constant $3R$ predit per la teoria cinètica de gasos. Aquest valor concordava amb la informació experimental disponible fins a 1872, però diversos experiments a temperatures baixes realitzats des d'aquesta data fins al 1905 posaren de manifest una acusada disminució de la capacitat calorífica quan la temperatura s'acostava al zero absolut. Einstein va poder explicar aquests fets suposant que els àtoms d'un sòlid vibren tots amb una mateixa freqüència ν i que tenen una energia vibracional quantitzada $nh\nu$ ($n = 0, 1, 2, \dots$). Uns quants anys més tard aquesta idea es va aplicar també a les capacitats calorífiques dels gasos.

1.2.3 Efecte Compton

La hipòtesi d'Einstein sobre el caràcter corpuscular de la radiació no va convèncer la major part dels físics (malgrat que el 1916 Robert Andrews Millikan fes una mesura de la constant h a partir de l'efecte fotoelèctric i trobés el mateix valor que l'obtingut previament per Planck) fins que Arthur Holly Compton va publicar, a partir del 1921, els resultats dels seus acurats experiments de col·lisions entre raigs X i electrons. Compton observà que part de la radiació dispersada per un sòlid cristal·lí tenia una freqüència menor que la radiació incident (fig. 1.4). Aquesta freqüència depenia només de l'angle de dispersió, però no de la substància dispersora. Aquests fets, que no encaixaven en la teoria ondulatoria de la radiació, s'explicaven plenament si es suposava que els quanta d'energia electromagnètica

(fotons) tenien també un moment de direcció igual a la del feix lluminós i de mòdul

$$p_{fotó,\nu} = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}. \quad (1.3)$$

En efecte, l'aplicació de les lleis de conservació de l'energia i el moment al procés de col·lisió fotó-electró dóna una descripció correcta dels resultats experimentals i permet calcular un valor per a h que concorda amb els obtinguts a partir de la radiació del cos negre i de l'efecte fotoelèctric. La independència dels resultats respecte de la substància dispersora es deu al petit valor de l'energia de lligam dels electrons més externs del sòlid en relació amb els fotons emprats, cosa que permet considerar aquests electrons com a pràcticament lliures.

1.2.4 Espectres atòmics

Un altre problema que tenia pendent la física era l'estructura interna de l'àtom. Després de diversos models especulatius, els experiments d'Ernest Rutherford, consistents a bombardejar làmines molt primes d'or amb partícules α , i l'anàlisi d'aquests, publicada el 1911, deixaren clar que els àtoms tenien un petit nucli carregat positivament, en el qual es concentra la major part de la massa, rodejat per electrons que es mouen a grans distàncies del nucli en relació amb la mida d'aquest. Segons les lleis de Maxwell, aquesta estructura havia de ser inestable, ja que el moviment dels electrons entorn del nucli havia de produir ones electromagnètiques que anirien disminuint l'energia del sistema amb el resultat d'un acostament dels electrons cap al nucli. A més, la intensitat de la radiació emesa hauria de variar de forma contínua amb la freqüència a causa de l'acostament progressiu dels electrons al nucli. En canvi, l'*espectroscòpia atòmica*, desenvolupada des de feia temps, mostrava resultats molt diferents: els àtoms excitats tèrmicament o mitjançant descàrregues de corrent emetien energia radiant a freqüències aïllades ben definides. Aquest tipus d'emissió era, un cop més, un misteri inabordable per a la física clàssica.

El 1913, Niels Henrik David Bohr proposà un model per a l'àtom d'hidrogen que reproduïa fidelment els espectres d'aquest element. Es tractava, bàsicament, de suposar que l'energia dels àtoms només pot prendre certs valors, produint-se l'emissió o l'absorció de radiació en passar d'un nivell d'energia a un altre. La freqüència d'aquesta radiació estaria relacionada amb l'energia dels nivells implicats segons l'equació

$$E_s - E_i = h\nu,$$

on E_s i E_i són les energies dels nivells atòmics superior i inferior, respectivament. A més, Bohr va suposar que, a cada nivell energètic, l'electró descrivia una òrbita circular estable entorn del nucli; aquesta òrbita es regia per les lleis de Newton, però, en contra del que predeïen les lleis de Maxwell, no aniria acompanyada d'emissió electromagnètica. El moment angular associat al gir de l'electró hauria de ser, en aquest model, un múltiple enter d' $\hbar = h/2\pi$. A partir d'aquestes premisses Bohr va deduir una expressió per als nivells d'energia de l'àtom que explicava

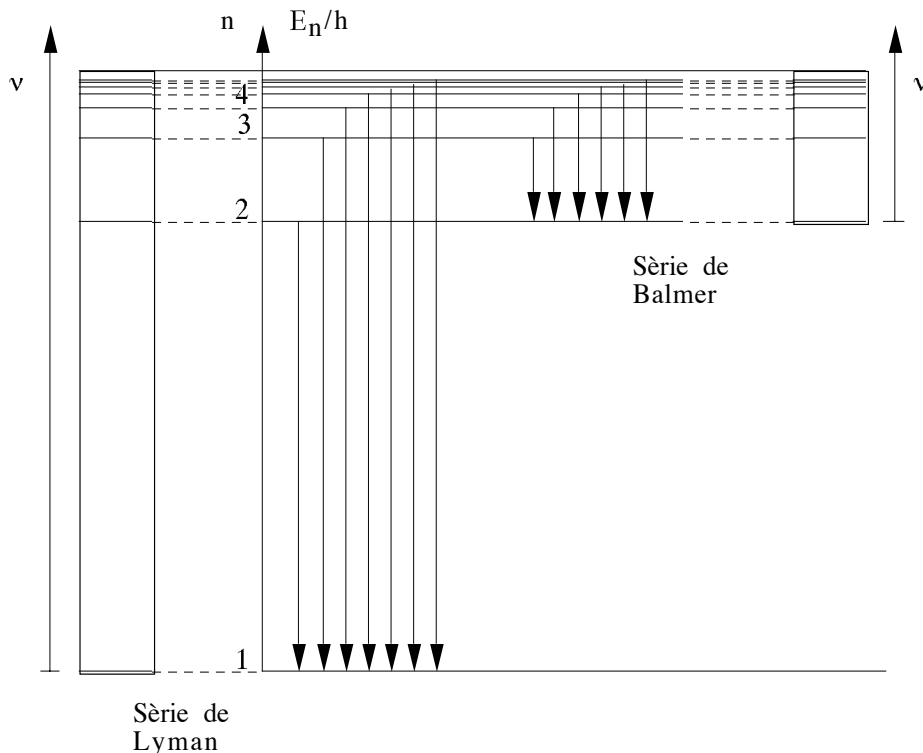


Figura 1.5: Nivells d'energia i espectre de l'àtom d'hidrogen. A la part central s'han representat els nivells d'energia de l'àtom i dues sèries de transicions entre aquests. A ambdós costats es mostren les línies espectrals que corresponen a aquestes dues sèries. En l'espectre real, aquests dos conjunts de línies es troben, evidentment, superposats.

quantitativament els espectres observats, tant per a l'hidrogen com per al catió He^+ (fig. 1.5):

$$E_n = -\frac{Z^2 e^4 \mu}{(4\pi\epsilon_0 \hbar)^2} \frac{1}{2n^2} \quad \text{amb } n = 1, 2, \dots,$$

on Z és el nombre atòmic i μ la massa reduïda de l'electró i el nucli. De forma més aproximada, i introduint alguns paràmetres ajustables, es pogué estendre el model a àtoms alcalins, però no va ser possible de generalitzar-lo satisfactòriament a qualsevol àtom polieletrònic.

L'existència de nivells energètics en el àtoms fou confirmada mitjançant els experiments realitzats per James Franck i Gustav Ludwig Hertz el 1914, i poc després el model atòmic de Bohr fou reelaborat i generalitzat a òrbites el·líptiques per Arnold Johannes Wilhelm Sommerfeld, William Wilson i Jun Ishiwara. D'aquesta manera s'aconseguí explicar l'estructura fina de l'espectre de l'hidrogen i

ampliar l'àmbit d'aplicació de la teoria a alguns sistemes més, però continuava sent una teoria incompleta que no permetia analitzar l'estructura atòmica de forma general. Malgrat això, el model de Bohr fou ràpidament acceptat i va contribuir al fet que la quantització de l'energia fos considerada com alguna cosa més que una hipòtesi *ad hoc* per resoldre determinats problemes. Einstein va incorporar les idees de Bohr en el desenvolupament d'una teoria sobre l'emissió i absorció de radiació electromagnètica publicada el 1916. Aquesta teoria predeia l'emissió induïda, que va ser detectada experimentalment als anys vint i, a partir dels anys cinquanta, va conduir al desenvolupament dels *màasers* i dels *làsers*.

Un dels èxits parcials de la teoria de Wilson-Sommerfeld-Ishiwara va ser la interpretació correcta de l'efecte Zeeman normal, consistent en el desdoblament de certes línies espectrals atòmiques per efecte d'un camp magnètic B extern en tres línies equidistants amb separacions proporcionals a B . Aquest èxit fou parcial, ja que aviat es trobaren casos en els quals el desdoblament era més complicat i que no podien ser explicats dins d'aquest model (efecte Zeeman anòmal). L'explicació completa de l'efecte Zeeman va haver d'esperar que, el 1925, Wolfgang Pauli introduís un quart nombre quàntic per descriure els electrons, cosa que va donar peu al fet que George Eugene Uhlenbeck i Samuel Abraham Goudsmit proposessin, aquell mateix any, la seva teoria sobre l'*spin* electrònic. La prova més directa de l'existència d'aquesta propietat es deriva dels experiments realitzats per Otto Stern i Walther Gerlach el 1922, que seran descrits a la secció 4.3.

1.2.5 Formulació definitiva de la teoria quàntica

El 1923 Louis Victor de Broglie va llançar una proposta que trencava amb la noció clàssica de trajectòria implícita en els models anteriors: estengué a la matèria la idea de dualitat ona-corpúscle, nascuda per explicar el comportament corpuscular de la radiació. De Broglie suposà que tota partícula que es mou amb un moment p porta associada una ona amb longitud d'ona

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

equació anàloga a la que havia proposat Compton per a la radiació (eq. 1.3). El 1927 Clinton Joseph Davisson i Lester Halbert Germer van poder verificar el comportament ondulatori de la matèria en observar fenòmens de difracció en feixos d'electrons que travessen una xarxa de difracció formada per un cristall de níquel. La hipòtesi de de Broglie fou l'embrió de la *mecànica ondulatoria* que, entre 1925 i 1926, quallaria en una teoria general gràcies a la proposta, per part d'Erwin Schrödinger, de l'equació d'evolució que porta el seu nom. Paral·lelament, Werner Karl Heisenberg, Max Born, Ernst Pascual Jordan i Paul Adrian Maurice Dirac publicaven, també entre 1925 i 1926, una *mecànica de matrius* que resultà ser equivalent a la mecànica ondulatoria de de Broglie i Schrödinger, com va demostrar aquest darrer el 1926. Aquestes eren dues versions primitives del que avui en dia es coneix com a *mecànica quàntica*, que en pocs anys es consolidà com a l'alternativa a la mecànica clàssica per als problemes a escala subatòmica. El 1927

Heisenberg va establir l'anomenat *principi d'incertesa* que, encara que dos anys més tard va ser demostrat a partir d'una formulació més general, ha conservat fins als nostres dies aquesta denominació. Dirac va estendre la teoria quàntica al camp electromagnètic el 1927 i hi incorporà la teoria de la relativitat el 1928. Això li permeté justificar l'existència de l'spin electrònic i pronosticar els processos de creació partícula-antipartícula a partir de fotons d'alta energia. Aquests processos no tardaren gaire a ser descoberts per Carl David Anderson mentre estudiava les petjades dels raigs còsmics en una càmera de boira. El 1930 Dirac publicà el llibre *The Principles of Quantum Mechanics*,⁴ on s'estableix una formulació general de la teoria quàntica que inclou les versions de Schrödinger i de Heisenberg com a casos particulars. Dos anys més tard, John von Neumann reformulava la teoria quàntica de forma més rigorosa des del punt de vista matemàtic en el seu llibre *Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik*.⁵ En aquest s'inclou la primera anàlisi sistemàtica del problema de la mesura, un dels aspectes de la teoria que més problemes d'interpretació ha originat i que, avui en dia, continua sent objecte d'un actiu debat. De fet, encara que la formulació de la teoria i la manera d'aplicar-la estaven clarament establertes a finals de la dècada dels vint, la interpretació física de certs aspectes d'aquesta var suscitar intenses discussions, en les quals participaren gairebé tots els científics implicats en el desenvolupament de la teoria, i encara continua sent una qüestió oberta. Aquests problemes d'interpretació estan molt ben exposats a la referència [Squires], la lectura de la qual recomanem un cop assimilats els capítols 2 i 3 del present text. El lector impacient pot començar amb l'interessant text de divulgació [Davies], que presenta una exposició molt assequible d'aquests problemes i de les curioses implicacions del formalisme quàntic.

1.3 Bibliografia

- [**Davies**] : Davies, P. C. W. *Otros mundos: el espacio y el universo cuántico*. Biblioteca científica Salvat 63, Barcelona: Salvat, 1994.
- [**Eisberg**] : Eisberg, R. i Resnick, R. *Física cuántica de átomos, moléculas, sólidos, núcleos y partículas*. Mèxic: Limusa, 1983.
- [**Galindo**] : Galindo, A. i Pascual, P. *Mecánica cuántica*. Madrid: EUEDEMA, 1989.
- [**Gamow**] : Gamow, G. *Biografía de la Física*. Biblioteca científica Salvat 73, Barcelona: Salvat, 1989.
- [**Gribbin**] : Gribbin, J. R. *En busca del gato de Schrödinger: la fascinante historia de la mecánica cuántica*. Biblioteca científica Salvat 66, Barcelona: Salvat, 1994.

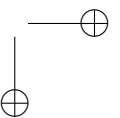
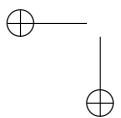
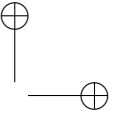
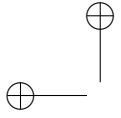
⁴Traducció al castellà de la quarta edició anglesa (1958): Dirac, P.A.M. *Principios de mecánica cuántica*. Esplugues de Llobregat: Ariel, 1967.

⁵Traducció al castellà: von Neumann, J. *Fundamentos matemáticos de la mecánica cuántica*. Madrid: C.S.I.C., 1949, reeditat el 1991.

[**Laidler**] : Laidler, K. J. *The World of Physical Chemistry*. Oxford: Oxford University Press, 1995.

[**Messiah**] : Messiah, A. *Mecánica cuántica*. Madrid: Tecnos, 1975.

[**Squires**] : Squires, E. *The Mystery of the Quantum World*. Bristol: Adam Hilger, 1988.



Capítol 2

Bases de la mecànica quàntica

Al capítol anterior hem presentat una breu introducció històrica a la revolució que tingué lloc a la física a principis del segle XX i que donà lloc a les teories quàntica i relativista. També hem esmentat el fet que la primera té una incidència molt més gran que la segona en la química, per la qual cosa ens limitarem, en aquest capítol, a presentar les bases de la mecànica quàntica no relativista (d'ara endavant ometrem el qualificatiu “no relativista”). La forma com presentarem aquesta teoria està basada en la formulació de Schrödinger i el seu posterior refinament per Dirac.

A diferència del que succeeix amb la mecànica clàssica o amb la termodinàmica, que es basen en principis verificables de forma molt directa, les bases de la mecànica quàntica s'estructuren en una sèrie de postulats les implicacions dels quals mantenen una escassa o nul·la relació amb la nostra experiència quotidiana. És per això que aquests postulats no resulten gens intuitius, i en una primera aproximació al seu estudi és convenient conformar-se amb entendre la mecànica de la seva aplicació a cada problema físic. La imatge que ens ofereixen de la natura s'anirà perfilant a mesura que es vagin estudiant les aplicacions. És aconsellable fer un cert esforç inicial per memoritzar els postulats, esforç que es veurà recompensat amb escriure en els capítols següents, que segueixen una línia deductiva molt directa a partir d'aquests.

El lector observarà que aquest capítol inclou nombrosos exemples extrets de sistemes que s'estudiaran en capítols posteriors. Encara que això pugui donar una certa impressió de desordre en l'exposició, creiem que resulta més pedagògic procedir d'aquesta manera, que permet il·lustrar immediatament cada concepte nou, que no pas adoptar una estructura més elegant en la qual es doni una exposició completa dels postulats abans de procedir a la seva aplicació a sistemes concrets.

El nombre de postulats pot variar d'un autor a un altre, encara que en realitat les diferències acostumen a consistir en el fet que uns agrupen en un sol postulat el que d'altres enuncien com a postulats diferents.¹ Nosaltres estructurarem la

¹Aquestes diferències es poden deure també al fet que certs aspectes de la teoria que es solen

formulació en sis postulats; els cinc primers s'exposaran en aquest capítol i el sisè no s'introduirà fins al capítol 6.

Els dos primers postulats estableixen el marc matemàtic de la mecànica quàntica; el tercer indica com s'extreu la informació física a partir dels elements matemàtics introduïts en els dos primers; el quart introdueix una important característica de la mecànica quàntica: la alteració, en general ineludible, de l'estat del sistema com a conseqüència d'un mesurament; i el cinquè descriu l'evolució temporal dels sistemes mecanoquàntics. La introducció del sisè postulat en un capítol posterior es deu a motius pedagògics: d'una banda, aquest postulat només afecta sistemes que contenen partícules idèntiques entre si, que no es tractaran fins al capítol 6; d'altra banda, cal una certa assimilació de la resta de la formulació mecanicoquàntica per comprendre la necessitat d'introduir aquest nou postulat.

A continuació, presentarem l'enunciat de cada postulat, acompanyat d'una explicació tant des del punt de vista matemàtic com físic. Algunes d'aquestes explicacions tindran entitat suficient perquè els dediquem una secció, mentre que d'altres, menys rellevants, seran relegades a apèndixs.

Advertim el lector que s'enfronti per primer cop amb la mecànica quàntica que les primeres seccions d'aquest capítol poden resultar-li força àrides. Li preguem que no defalleixi, amb la promesa que, a partir de la cinquena secció, començarà a veure el sentit físic dels abstractes elements matemàtics introduïts fins llavors. Confiam que les interessants peculiaritats de la mecànica quàntica, és a dir, la teoria que descriu el món en què vivim, li facin oblidar l'aridesa del formalisme matemàtic necessari per desenvolupar-la.

2.1 Primer postulat

Correspondència estat - funció d'ona. A cada instant, l'estat d'un sistema queda completament descrit mitjançant una funció d'ona, que és una funció complexa de les coordenades de posició de cada partícula del sistema, derivable dues vegades amb continuïtat i normalitzada.

Si un sistema consta d' n partícules, les seves *funcions d'ona* seran aplicacions d' \mathcal{R}^{3n} en el cos complex \mathcal{C} i les designarem mitjançant la notació $\Psi_t(x_1, y_1, z_1, \dots, z_n)$, on el subíndex t indica l'instant de temps considerat i (x_i, y_i, z_i) són les coordenades de posició de la partícula i :

$$\Psi_t : \mathcal{R}^{3n} \rightarrow \mathcal{C}.$$

Aquesta forma de descriure un estat és molt diferent de la que s'empra a la mecànica clàssica. El moviment de la terra al voltant del sol, per exemple, es pot caracteritzar especificant la seva trajectòria, és a dir, les seves posicions al llarg del temps. A partir de la trajectòria es pot calcular qualsevol altra propietat

adoptar com a postulats són demostrables en el context d'un marc teòric més general o mitjançant un formalisme matemàtic de nivell superior a l'utilitzat per desenvolupar-la.

de l'òrbita, com ara el moment angular orbital, les energies cinètica i potencial associades al moviment orbital en cada punt de la trajectòria, etc. En canvi, el moviment de l'electró d'un àtom d'hidrogen entorn del nucli no pot determinar-se amb la precisió relativa amb la qual es coneix el moviment dels astres i, com a conseqüència d'aquest fet, el concepte de trajectòria deixarà de ser útil per descriure'l. No obstant això podem arribar a conèixer moltes propietats de l'àtom (unes amb una precisió elevada i d'altres de forma menys precisa), i tota aquesta informació es pot “emmagatzemar” en una funció matemàtica, la funció d'ona, de la qual podem extreure-la mitjançant el procediment que s'indicarà al tercer postulat. A diferència del que succeeix amb les trajectòries clàssiques, els valors que pren la funció d'ona no representen cap propietat mesurable del sistema, però contenen la clau per determinar-ne les propietats o, com a mínim, certa informació de caire estadístic relativa a aquestes. Això és, en línies generals, el que es vol expressar quan es diu que la funció d'ona *descriu completament* l'estat d'un sistema quàntic. Insistim, però, que una comprensió completa de les nocions d'estat d'un sistema quàntic i la seva funció d'ona associada no serà possible fins que s'hagi enunciat el tercer postulat.

De la mateixa manera que una partícula clàssica sotmesa a unes forces determinades seguirà diferents trajectòries segons les condicions inicials del moviment, un sistema quàntic podrà estar en diferents estats, descrits per funcions d'ona diferents. També direm que cada funció d'ona *representa* un estat del sistema i, per evitar un llenguatge massa carregós, identificarem sovint el terme “funció d'ona” amb el d'“estat”. Per distingir les funcions d'ona dels diferents estats afegirem subíndexs a les lletres Ψ o Φ , que emprarem per identificar-les. Aquests, juntament amb la indicació de l'instant de temps considerat (el subíndex t), poden donar lloc a una notació massa feixuga, per la qual cosa ometrem el subíndex t sempre que el temps no jugui un paper rellevant en la discussió, cosa que no succeirà fins que introduïm el tercer postulat.

☞ Anem a veure alguns exemples de funcions d'ona. Els estats d'una partícula que es pot moure en qualsevol direcció de l'espai estaran descrits per funcions de tres variables (les tres coordenades (x, y, z) , que fixen la posició de la partícula):

$$\Psi : \mathcal{R}^3 \rightarrow \mathcal{C}.$$

Considerem un oscil·lador harmònic tridimensional isòtrop, que és una partícula sotmesa a una força recuperadora proporcional a la seva distància a un punt fix (que prendrem com a origen de coordenades):

$$\vec{F} = -k\vec{r}.$$

El seu estat de menor energia es descriu mitjançant la funció d'ona:

$$\Psi_{000}(x, y, z) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha(x^2+y^2+z^2)/2}, \quad (2.1)$$

on α és una constant real positiva que depèn de la massa i de la constant de

força k de l'oscil·lador. Una altra funció d'ona del sistema és:

$$\Psi_{001}(x, y, z) = \left(\frac{4\alpha^5}{\pi^3}\right)^{1/4} z e^{-\alpha(x^2+y^2+z^2)/2} \quad (2.2)$$

(el significat dels subíndexs emprats per identificar aquestes funcions, la forma d'obtenir-les i el seu significat físic es veuran al capítol 3). Aquestes dues funcions només prenen valors reals, però és fàcil construir a partir d'elles unes altres funcions d'ona que prenguin valors complexos; per exemple,

$$\begin{aligned} \Psi(x, y, z) &= \frac{1}{\sqrt{2}}\Psi_{000}(x, y, z) + \frac{i}{\sqrt{2}}\Psi_{001}(x, y, z) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha(x^2+y^2+z^2)/2} \left[1 + i(2\alpha)^{1/2}z\right], \end{aligned}$$

on $i = \sqrt{-1}$ (l'apèndix A recull les propietats principals dels nombres complexos).

- ☞ Com a exemple de sistema de dues partícules, considerarem un àtom d'hidrogen, format per un nucli i un electró. Les seves funcions d'ona dependran de sis coordenades: tres per fixar la posició del nucli (X, Y, Z) i tres més per a la de l'electró (x, y, z):

$$\Psi(X, Y, Z, x, y, z) \quad (2.3)$$

i seran aplicacions del tipus

$$\Psi : \mathcal{R}^6 \rightarrow \mathcal{C}.$$

No obstant això, veurem al capítol 3 que els sistemes aïllats de dues partícules es poden descomposar en dos sistemes ficticis, d'una partícula cadascun, igual que succeeix en la mecànica clàssica. En el cas d'un àtom d'hidrogen, aquesta descomposició permet descriure el moviment de l'electró relatiu al nucli com el d'una partícula amb massa igual a la massa reduïda del sistema que es mou sota la força d'atracció entre l'electró i el nucli. Les funcions d'ona corresponents tindran la forma $\Psi(x, y, z)$ si fem coordenades cartesianes per descriure la posició relativa de l'electró, o bé $\Psi(r, \theta, \varphi)$ si utilitzem coordenades polars esfèriques (a l'apèndix B hi teniu un recordatori sobre el canvi a coordenades esfèriques). Així, l'estat de menor energia interna de l'àtom està descrit per la funció real:

$$\Psi_{1s}(r, \theta, \varphi) = \sqrt{\frac{1}{\pi a^3}} e^{-r/a}, \quad (2.4)$$

on a és una constant real positiva que té unitats de longitud, i la funció complexa

$$\Psi_{2p_1}(r, \theta, \varphi) = \sqrt{\frac{1}{64\pi a^5}} r e^{-r/2a} \sin \theta e^{i\varphi} \quad (2.5)$$

descriu un altre estat del sistema (el significat dels subíndexs emprats per identificar aquestes funcions, la forma d'obtenir-les i el seu significat físic es veuran al capítol 4).

☞ Els sistemes amb partícules que tinguin el moviment restringit necessiten menys coordenades per fixar la posició d'aquestes, fet que es tradueix en menys variables a la funció d'ona. Considerem, per exemple, un oscil·lador harmònic unidimensional, és a dir, una partícula que es mou al llarg d'una línia recta (que prendrem com a eix x), sotmesa a una força recuperadora proporcional a la distància que la separa d'un punt fix d'aquella línia (que prendrem com a origen de coordenades):

$$F_x = -kx.$$

La posició de la partícula quedarà determinada fixant el valor de la coordenada x , per la qual cosa les funcions d'ona del sistema dependran d'aquesta única variable:

$$\Psi : \mathcal{R} \rightarrow \mathcal{C}.$$

Com veurem a la secció 3.4, dues d'aquestes funcions d'ona són:

$$\Psi_0(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\alpha x^2/2} \quad (2.6)$$

i

$$\Psi_1(x) = \left(\frac{4\alpha^3}{\pi}\right)^{1/4} x e^{-\alpha x^2/2}, \quad (2.7)$$

on, com en el cas tridimensional, α és una constant real positiva que depèn de la massa i de k .

El conjunt $\{\Psi\}$ de funcions d'ona d'un sistema, juntament amb les operacions de suma de funcions:

$$(\Psi + \Phi)(x_1, \dots, z_n) \equiv \Psi(x_1, \dots, z_n) + \Phi(x_1, \dots, z_n)$$

i producte per una constant complexa:

$$(\lambda\Psi)(x_1, \dots, z_n) \equiv \lambda\Psi(x_1, \dots, z_n),$$

forma part d'un *espai vectorial* sobre el cos dels complexos (vegeu l'apèndix C). En aquest espai introduïrem un producte intern, que anomenarem *producte escalar de funcions*, definit de la següent manera: donades dues funcions Ψ i Φ de l'espai, el seu producte escalar $\langle\Psi|\Phi\rangle$ serà el nombre complex que resulta de calcular la integral definida

$$\langle\Psi|\Phi\rangle \equiv \int_{x_1=-\infty}^{\infty} \dots \int_{z_n=-\infty}^{\infty} \Psi^*(x_1, \dots, z_n)\Phi(x_1, \dots, z_n)dx_1 \dots dz_n, \quad (2.8)$$

on el símbol $*$ indica la conjugació complexa (vegeu l'apèndix A). El producte escalar (juntament amb algunes propietats addicionals que no detallarem) confereix a l'espai vectorial de les funcions d'ona d'un sistema l'estructura d'*espai de Hilbert*, que designarem mitjançant la notació \mathcal{H} .

Per simplificar la notació de l'integral que defineix el producte escalar, l'expressarem sovint de forma abreujada:

$$\langle \Psi | \Phi \rangle \equiv \int_{\mathcal{R}^{3n}} \Psi^* \Phi dv.$$

La notació que hem introduït per designar el producte escalar entre funcions ($\langle \Psi | \Phi \rangle$) es coneix com a notació *bracket*.

El producte intern definit mitjançant l'eq. (2.8) compleix les propietats que caracteritzen els productes escalars en espais vectorials definits sobre el cos dels complexos:

$$\langle \Psi | \Phi_1 + \Phi_2 \rangle = \langle \Psi | \Phi_1 \rangle + \langle \Psi | \Phi_2 \rangle \quad (2.9)$$

$$\langle \Psi | \lambda \Phi \rangle = \lambda \langle \Psi | \Phi \rangle \quad (2.10)$$

$$\langle \Psi | \Phi \rangle = \langle \Phi | \Psi \rangle^* \quad (2.11)$$

$$\langle \Psi | \Psi \rangle \geq 0$$

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = 0 \Leftrightarrow \Psi = 0, \quad (2.12)$$

on $\Psi, \Phi, \Phi_i, \dots$ són funcions qualssevol de l'espai i λ és qualsevol constant complexa.

⊞ La comprovació de les eqs. (2.9) a (2.12) a partir de la definició (2.8) és immediata. Vegem, com a exemple, la de l'eq. (2.11) (les propietats de la conjugació complexa es detallen a l'apèndix A):

$$\langle \Psi | \Phi \rangle^* = \left\{ \int_{\mathcal{R}^{3n}} \Psi^* \Phi dv \right\}^* = \int_{\mathcal{R}^{3n}} (\Psi^*)^* \Phi^* dv = \int_{\mathcal{R}^{3n}} \Psi \Phi^* dv = \langle \Phi | \Psi \rangle.$$

Exercici 2.1

Comproveu les equacions (2.9), (2.10) i (2.12) a partir de la definició (2.8) del producte escalar entre funcions d'ona.

L'expressió $\Psi = 0$ que apareix a l'eq. (2.12) vol dir que la funció Ψ és *idènticament nul·la*, és a dir, que pren el valor 0 per a qualssevol valors de les seves variables:

$$\Psi(x_1, \dots, z_n) = 0 \quad \forall x_1 \in \mathcal{R}, \dots, z_n \in \mathcal{R}.$$

Això no té res a veure amb l'equació

$$\Psi(x_1, \dots, z_n) = 0,$$

que pot escriure's per a qualsevol funció Ψ no nul·la, les solucions de la qual (si existeixen) són conegudes com a *zeros* de la funció.

⊞ Un exemple de funció idènticament nul·la d'una variable és $f(x) = 1 - \cos^2 x - \sin^2 x$, ja que, per a qualsevol valor d' x , es compleix (vegeu l'apèndix D)

$$\cos^2 x + \sin^2 x = 1.$$

En canvi, la funció $f(x) = 1 - \cos^2 x$ no és idènticament nul·la, encara que s’anul·larà per a certs valors de la variable:

$$f(x) = 0 \quad \Rightarrow \quad x = n\pi \quad \text{amb } n \text{ enter.}$$

De les relacions (2.9) a (2.12) es dedueixen (exercici 2.2, pàg. 21) les dues igualtats següents:

$$\langle \Phi_1 + \Phi_2 | \Psi \rangle = \langle \Phi_1 | \Psi \rangle + \langle \Phi_2 | \Psi \rangle \quad (2.13)$$

$$\langle \lambda \Phi | \Psi \rangle = \lambda^* \langle \Phi | \Psi \rangle. \quad (2.14)$$

Exercici 2.2

Deduïu les relacions (2.13) i (2.14) emprant únicament les propietats (2.9) a (2.12) (és a dir, sense usar la definició 2.8).

És important observar que el producte escalar que hem definit difereix dels productes escalars en espais vectorials definits sobre el cos real (com és el cas del producte escalar ordinari o *euclidià*) en què aquests són commutatius ($\vec{A} \cdot \vec{B} = \vec{B} \cdot \vec{A}$) i, en canvi, el primer es transforma en el seu conjugat en commutar els factors (eq. 2.11). Això implica que les constants que multipliquen al primer membre s’hagin de conjuguar quan es “treuen” del producte escalar (eq. 2.14), cosa que no passa amb les que multipliquen al segon membre (eq. 2.10).

☞ Per il·lustrar el càlcul de productes escalars, efectuarem el de les dues funcions d’un oscil·lador harmònic unidimensional, definides mitjançant les equacions (2.6) i (2.7). Com que les funcions d’ona d’aquest sistema depenen d’una sola variable, els productes escalars entre elles seran integrals simples:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | \Psi_1 \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_0^*(x) \Psi_1(x) dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \left[\left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/4} e^{-\alpha x^2/2} \right]^* \left(\frac{4\alpha^3}{\pi} \right)^{1/4} x e^{-\alpha x^2/2} dx \\ &= \left(\frac{2\alpha^2}{\pi} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} x e^{-\alpha x^2} dx. \end{aligned} \quad (2.15)$$

Les integrals definides que, com aquesta, tenen un integrand $f(x)$ senar:

$$f(-x) = -f(x), \quad (2.16)$$

i uns límits d’integració simètrics respecte de l’origen ($-a$ i a) són nul·les, ja que poden dividir-se en dues parts iguals (l’esquerra i la dreta de l’eix d’ordenades) i de signe oposat (fig. 2.1). A l’apèndix E es demostra aquesta afirmació.

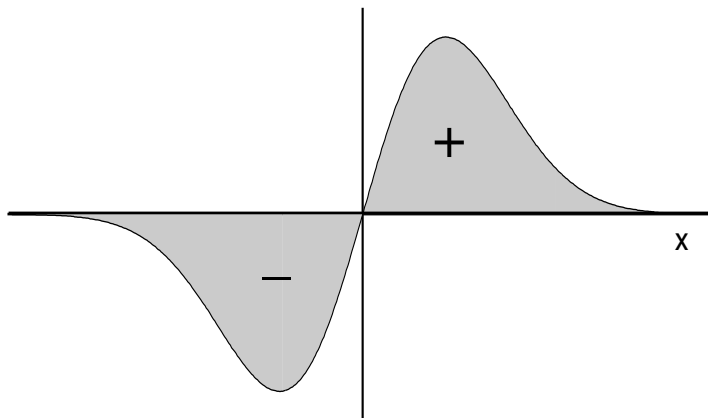


Figura 2.1: La integral d’una funció senar es pot dividir en dues parts, una positiva i altra negativa, d’igual valor absolut.

☞ Per a un oscil·lador harmònic tridimensional els productes escalars seran integrals triples; així (vegeu les eqs. 2.1 i 2.2),

$$\begin{aligned}
 \langle \Psi_{000} | \Psi_{001} \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_{000}^*(x, y, z) \Psi_{001}(x, y, z) dx dy dz \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha(x^2+y^2+z^2)/2} \\
 &\quad \times \left(\frac{4\alpha^5}{\pi^3}\right)^{1/4} z e^{-\alpha(x^2+y^2+z^2)/2} dx dy dz \\
 &= \left(\frac{2\alpha^4}{\pi^3}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha y^2} dy \int_{-\infty}^{\infty} z e^{-\alpha z^2} dz = 0,
 \end{aligned}$$

atès que $z e^{-\alpha z^2}$ és una funció senar de z .

Exercici 2.3

Calculeu el producte escalar entre les funcions d’ona de l’àtom d’hidrogen Ψ_{2p_1} (eq. 2.5) i

$$\Psi_{2p_x}(r, \theta, \varphi) = \sqrt{\frac{1}{32\pi a^5}} r e^{-r/2a} \sin \theta \cos \varphi. \quad (2.17)$$

Suggeriment: Utilitzeu l’equació (A.2).

Resultat: $1/\sqrt{2}$.

El nombre de variables respecte de les quals hem d’integrar per calcular un producte escalar entre dues funcions d’ona concretes pot no coincidir amb el nombre

de variables que apareix a la definició d'aquestes funcions: el primer és el nombre de coordenades de posició de les partícules que componen el sistema, les quals, d'acord amb el primer postulat, són les variables de les quals depenen, en general, les funcions d'ona del sistema; però pot succeir que algunes d'aquestes funcions siguin independents d'alguna coordenada a causa de la seva simetria.

☞ Per exemple, el producte escalar entre la funció d'ona (2.4) que descriu un estat de l'àtom d'hidrogen i una altra funció del mateix sistema definida per l'equació

$$\Psi_{2s}(r, \theta, \varphi) = \sqrt{\frac{1}{32\pi a^3}} \left(2 - \frac{r}{a}\right) e^{-r/2a} \quad (2.18)$$

és una integral triple:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{1s} | \Psi_{2s} \rangle &= \int_{r=0}^{\infty} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \sqrt{\frac{1}{\pi a^3}} e^{-r/a} \sqrt{\frac{1}{32\pi a^3}} \left(2 - \frac{r}{a}\right) e^{-r/2a} r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi \\ &= \frac{1}{4\sqrt{2}\pi a^3} \int_0^{\infty} \left(2 - \frac{r}{a}\right) e^{-3r/2a} r^2 dr \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi, \end{aligned}$$

malgrat que ambdues funcions siguin independents de les variables θ i φ . Es deixa com a exercici per al lector comprovar, amb l'ajut de les integrals de l'apèndix F, que el resultat d'aquesta integral triple és zero.

Quan, tal com passa a l'exemple anterior, el producte escalar entre dues funcions és zero, direm que aquestes dues funcions són *ortogonals* entre si, o que cadascuna d'elles és ortogonal a l'altra:

$$\Psi_1 \text{ ortogonal a } \Psi_2 \iff \langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle = 0.$$

Exercici 2.4

Comproveu que les funcions d'ona Ψ_{1s} (eq. 2.4) i Ψ_{2p_x} (eq. 2.17), que descriuen sengles estats d'un àtom d'hidrogen, són ortogonals. Podeu procedir de dues maneres diferents:

- resolent la integral corresponent en coordenades esfèriques (apèndix B), o
- passant les funcions a coordenades cartesianes i comprovant que l'integrand és una funció senar d'una d'aquestes coordenades (apèndix E).

De la mateixa manera que es defineix la norma d'un vector d' \mathcal{R}^3 com a l'arrel quadrada del producte escalar del vector per si mateix

$$\|\vec{V}\| \equiv \sqrt{\vec{V} \cdot \vec{V}},$$

podem definir la *norma* d'una funció d'ona considerada com a vector de l'espai de Hilbert:

$$\|\Psi\| = \sqrt{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \sqrt{\int_{\mathcal{R}^{3n}} \Psi^* \Psi dv}.$$

El concepte de norma $\|\Psi\|$ d'una funció Ψ no s'ha de confondre amb el de *mòdul* o *valor absolut* del valor complex que pren la funció d'ona en un punt (x_1, \dots, z_n) d' \mathcal{R}^{3n} : $|\Psi(x_1, \dots, z_n)|$; la primera és un nombre real fix per a cada funció Ψ , mentre que el segon és funció de les $3n$ coordenades de posició, igual que ho és la pròpia funció Ψ . Encara que els termes “norma” i “mòdul” s'utilitzin indistintament en els textos de matemàtiques, emprarem el primer per referir-nos a la norma de la funció d'ona com a vector d' \mathcal{H} i, per evitar confusions, la representarem normalment amb la notació $\sqrt{\langle\Psi|\Psi\rangle}$ en lloc de $\|\Psi\|$, reservant la notació

$$|\Psi| \equiv |\Psi(x_1, \dots, z_n)| = \sqrt{\Psi^*(x_1, \dots, z_n)\Psi(x_1, \dots, z_n)}$$

i el terme “mòdul” per referir-nos al mòdul del valor complex que pren la funció d'ona en cada punt d' \mathcal{R}^{3n} .

☞ Per exemple, el mòdul de la funció d'ona Ψ_{2p_1} d'un àtom d'hidrogen (eq. 2.5) serà una funció de les coordenades (r, θ, φ) de posició de l'electró:

$$\begin{aligned} |\Psi_{2p_1}(r, \theta, \varphi)| &= \sqrt{(\Psi_{2p_1}(r, \theta, \varphi))^* \Psi_{2p_1}(r, \theta, \varphi)} \\ &= \sqrt{\sqrt{\frac{1}{64\pi a^5}} r e^{-r/2a} \sin \theta e^{-i\varphi} \sqrt{\frac{1}{64\pi a^5}} r e^{-r/2a} \sin \theta e^{i\varphi}} \\ &= \sqrt{\frac{1}{64\pi a^5}} r e^{-r/2a} |\sin \theta|, \end{aligned}$$

mentre que la seva norma és un nombre real:

$$\begin{aligned} \sqrt{\langle\Psi_{2p_1}|\Psi_{2p_1}\rangle} &= \sqrt{\int_{r=0}^{\infty} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} |\Psi_{2p_1}(r, \theta, \varphi)|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi} \\ &= \sqrt{\int_0^{\infty} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \frac{1}{64\pi a^5} r^2 e^{-r/a} \sin^2 \theta r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi} \\ &= \sqrt{\frac{1}{64\pi a^5} \int_0^{\infty} r^4 e^{-r/a} dr \int_0^{\pi} \sin^3 \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi}. \end{aligned}$$

La primera integral està resolta en l'apèndix F (eq. F.2):

$$\int_0^{\infty} r^4 e^{-r/a} dr = 4!a^5,$$

igual que la segona (eq. F.7):

$$\int_0^{\pi} \sin^3 \theta d\theta = \left[-\frac{\sin^2 \theta \cos \theta}{3} \right]_0^{\pi} + \frac{2}{3} \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta = \frac{4}{3},$$

i la tercera és immediata

$$\int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi,$$

de manera que

$$\sqrt{\langle \Psi_{2p_1} | \Psi_{2p_1} \rangle} = \sqrt{\frac{1}{64\pi a^5} 4! a^5 \frac{4}{3} 2\pi} = 1.$$

Quan, com succeeix a l'exemple anterior, la norma d'una funció és la unitat direm que aquesta està *normalitzada*. Qualsevol funció de norma finita es pot *normalitzar* multiplicant-la per una *constant de normalització* real i positiva igual a l'invers de la seva norma. En efecte, donada una funció Φ no normalitzada, la norma de la qual $\sqrt{\langle \Phi | \Phi \rangle}$ és finita i no nul·la, la nova funció Ψ definida com

$$\Psi = N\Phi$$

amb

$$N = \frac{1}{\sqrt{\langle \Phi | \Phi \rangle}}$$

compleix

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \langle N\Phi | N\Phi \rangle = N^2 \langle \Phi | \Phi \rangle = \left(\frac{1}{\sqrt{\langle \Phi | \Phi \rangle}} \right)^2 \langle \Phi | \Phi \rangle = 1.$$

☞ Suposem que ens donen la funció d'ona de l'estat de menor energia d'un oscil·lador harmònic unidimensional en la forma:

$$\Psi(x) \propto e^{-\alpha x^2/2},$$

on α és una constant real positiva. Per normalitzar aquesta funció només cal introduir una constant multiplicativa N , el valor de la qual es determina imposant la condició:

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = 1,$$

és a dir,

$$\begin{aligned} 1 &= \int_{-\infty}^{\infty} (N e^{-\alpha x^2/2})^* N e^{-\alpha x^2/2} dx \\ &= N^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx. \end{aligned} \tag{2.19}$$

L'integrand d'aquesta integral és una funció *parella* ($f(-x) = f(x)$) i els seus límits d'integració són simètrics respecte de l'origen de coordenades, la qual cosa permet dividir-la en dues parts iguals, com s'indica a la fig. 2.2 (vegeu-ne la demostració a l'apèndix E):

$$\int_{-\infty}^0 e^{-\alpha x^2} dx = \int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx.$$

D'aquesta forma podem utilitzar la integral (F.4) de l'apèndix F:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = 2 \int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = 2 \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

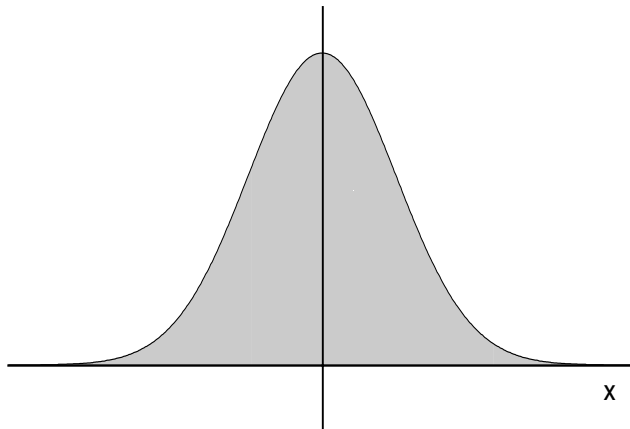


Figura 2.2: La integral d’una funció parella es pot dividir en dues parts iguals.

i, substituint a (2.19),

$$1 = N^2 \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

podem aïllar la constant de normalització:

$$N = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4}.$$

Exercici 2.5

Un estat de l’electró d’un àtom d’hidrogen està descrit per una funció d’ona, expressada en coordenades polars esfèriques amb origen al nucli, de la forma

$$\Psi_{2s}(r, \theta, \varphi) \propto \left(2 - \frac{r}{a}\right) e^{-r/2a},$$

on a és una constant real positiva que té unitats de longitud. Normalitzeu la funció.

Resultat: $N = (32\pi a^3)^{-1/2}$.

És evident que existeixen moltes funcions que no són *normalitzables* perquè no condueixen a un valor finit per a l’integral

$$\int_{\mathcal{R}^{3n}} |\Psi|^2 dv.$$

Es diu també que tals funcions no són *de quadrat integrable*. D’acord amb el primer postulat, les funcions que representen estats d’un sistema físic han d’estar

normalitzades. De fet, el que és important és que siguin de quadrat integrable, ja que en aquest cas serà suficient multiplicar-les per una constant perquè compleixin el requisit de normalització; així doncs, l'espai de Hilbert format per les funcions d'ona d'un sistema estarà restringit a funcions de quadrat integrable. Una condició necessària que és evident perquè la funció sigui de quadrat integrable és que tendeixi a zero quan qualsevol de les coordenades de posició tendeixi a infinit. Per veure que aquesta condició no és suficient n'hi ha prou amb considerar un contraexemple, com ara la funció $f(x)$ de l'exercici 2.6.

Observem, finalment, que l'exigència de *dobte derivabilitat* que imposa el primer postulat sobre la funció d'ona implica, com a condició necessària, que la funció d'ona i la seva primera derivada siguin contínues. A l'exercici 2.7 s'analitzen dues funcions que, essent contínues, no compleixen aquest requisit.

Exercici 2.6

Representeu gràficament les funcions

$$\begin{aligned} f(x) &= 1 && \text{per a } x \in (-1, 1) \\ f(x) &= |x|^{-1/2} && \text{per a } x \notin (-1, 1) \end{aligned}$$

i

$$\begin{aligned} g(x) &= 1 && \text{per a } x \in (-1, 1) \\ g(x) &= |x|^{-1} && \text{per a } x \notin (-1, 1) \end{aligned}$$

i comproveu que $f(x)$ no és normalitzable (malgrat que tendeix a 0 quan $x \rightarrow \infty$) i, en canvi, sí ho és $g(x)$.

Exercici 2.7

Comproveu que la derivada de les funcions $f(x)$ i $g(x)$, definides a l'exercici anterior no és contínua en $x = \pm 1$ i, per tant, aquestes funcions no tenen derivada segona en aquets punts.

Diem que un conjunt de funcions $\{\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_m\}$ és *ortogonal* quan cada una d'elles és ortogonal a totes les altres:

$$\{\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_m\} \text{ ortogonal} \iff \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = 0 \quad \forall i \neq j.$$

Un conjunt *ortonormal* és un conjunt ortogonal de funcions normalitzades:

$$\{\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_m\} \text{ ortonormal} \iff \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad \forall i, j, \quad (2.20)$$

on δ_{ij} és la *delta de Kronecker*:

$$\begin{aligned} \delta_{ij} &= 0 && \text{si } i \neq j \\ \delta_{ii} &= 1. \end{aligned}$$

Exercici 2.8

Les funcions normalitzades

$$\begin{aligned}\Psi_0(x) &= \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\alpha x^2/2} \\ \Psi_1(x) &= \left(\frac{4\alpha^3}{\pi}\right)^{1/4} x e^{-\alpha x^2/2} \\ \Psi_2(x) &= \left(\frac{\alpha}{4\pi}\right)^{1/4} (1 - 2\alpha x^2) e^{-\alpha x^2/2}\end{aligned}$$

representen sengles estats d'un oscil·lador harmònic unidimensional (α és una constant real positiva). Demostreu que formen un conjunt ortonormal. *Suggeriment:* Tingueu en compte, en cada cas, la paritat de l'integrand (apèndix E).

2.2 Densitat de probabilitat

Anticipant-nos al contingut del tercer postulat, avançarem una propietat física que s'obté de forma molt directa a partir de la funció d'ona. Considerem en primer lloc el cas d'un sistema constituït per una sola partícula el moviment de la qual està restringit al pla xy . Ja hem avançat al començament de la secció anterior que no és possible establir amb precisió la trajectòria de la partícula, però, coneguda la seva funció d'ona, podem saber en quines zones del pla és més probable trobar-la i en quines ho és menys: si el sistema es troba a l'estat descrit per la funció d'ona $\Psi(x, y)$, el quadrat del mòdul d'aquesta funció en un punt (x, y) representa la *densitat superficial de probabilitat* (probabilitat per unitat de superfície) de trobar la partícula en el punt considerat:

$$|\Psi(x, y)|^2 = \frac{dP}{dS}.$$

Dit d'una altra manera: si disposéssim de molts sistemes idèntics, tots amb la seva corresponent partícula a l'estat $\Psi(x, y)$, i fotografiéssim cadascun d'ells, cada fotografia presentaria un punt que podria estar en qualsevol zona del pla amb $|\Psi(x, y)|^2 \neq 0$, però hi hauria una proporció elevada de fotografies en les quals la partícula estaria en zones amb valors grans de $|\Psi(x, y)|^2$ i poques amb la partícula ocupant posicions amb valors petits de $|\Psi(x, y)|^2$. Per concretar més el problema, suposem que la funció d'ona normalitzada és:²

$$\Psi(x, y) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\alpha(x^2+y^2)/2}.$$

²Aquesta funció correspon a l'estat d'energia més baixa d'un oscil·lador harmònic bidimensional, sistema que s'estudiarà a la secció 3.6.

La densitat de probabilitat corresponent

$$|\Psi(x, y)|^2 = \frac{\alpha}{\pi} e^{-\alpha(x^2+y^2)} \quad (2.21)$$

es pot representar a l'eix z , i té la forma indicada a la fig. 2.3. Si imprimíssim

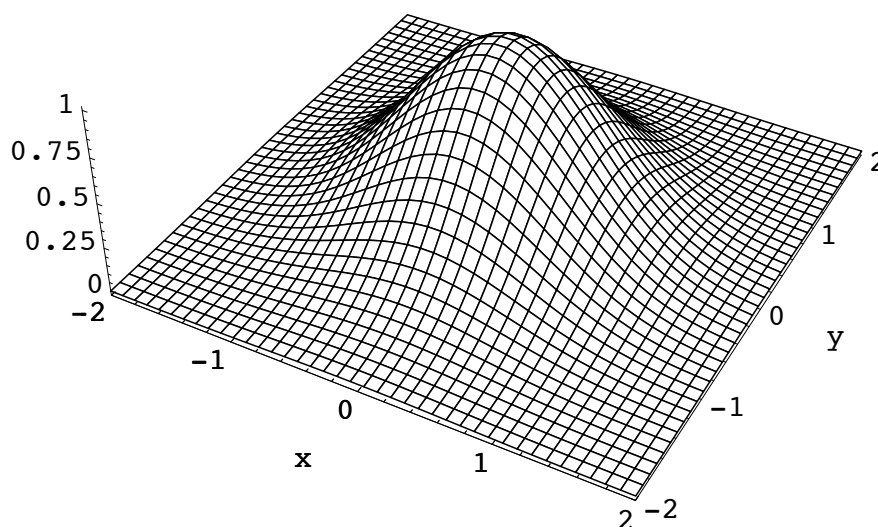


Figura 2.3: Superfície que representa la densitat de probabilitat (2.21) com a coordenada z per a cada punt del pla xy per a $\alpha = 1$.

les fotografies en un suport transparent, podríem superposar-les i observariem una imatge com la de la fig. 2.4, amb una elevada densitat de punts en les zones d'elevada densitat de probabilitat. Això constitueix una primera il·lustració de la naturalesa probabilística de la mecànica quàntica, la qual es descriurà amb més detall a la vista del tercer postulat: la funció d'ona que descriu un estat d'un sistema, encara que conté tota la informació que es pot tenir sobre aquest estat, no determina unívocament la posició de la partícula, i proporciona només una distribució de probabilitats per a les posicions en què és possible trobar-la.

Per a una partícula que es pugui moure en les tres dimensions de l'espai, $|\Psi(x, y, z)|^2$ representa una *densitat volúmica de probabilitat* (probabilitat per unitat de volum). En aquest cas no disposem d'una quarta dimensió per representar-la (al capítol 4 veurem diferents sistemes de representació parcial d'aquest tipus de funcions), però és fàcil fer-nos una idea del seu significat recorrent al concepte, més

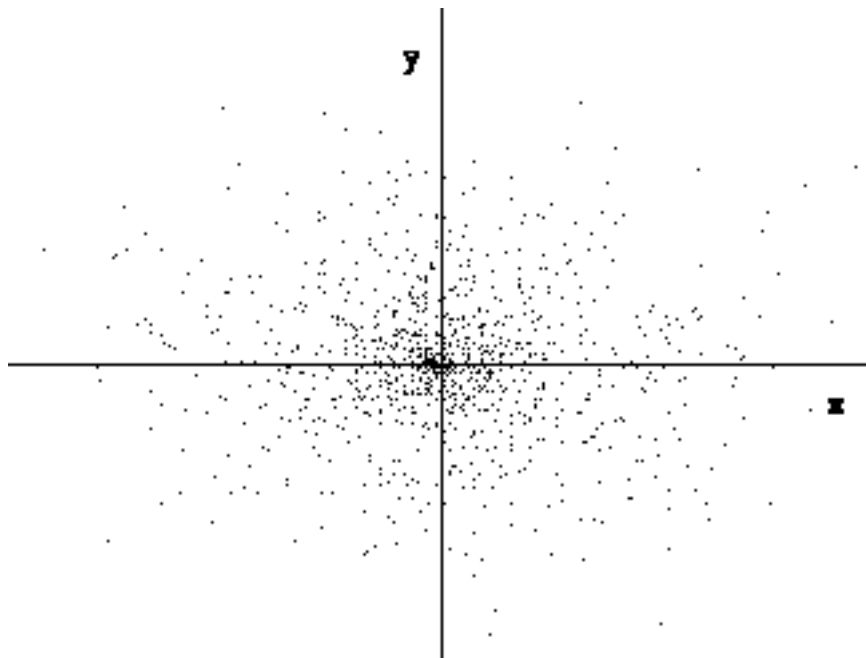


Figura 2.4: Superposició de moltes fotografies d’una partícula en un estat amb la densitat de probabilitat (2.21).

familiar, de densitat volúmica de massa (massa per unitat de volum). El valor d’aquesta en un punt d’un cos és la massa continguda en un petit element de volum centrat en el punt, dividida pel volum d’aquest element: $\rho(x, y, z) = dm/dv$ (fig. 2.5). De la mateixa manera, $|\Psi(x, y, z)|^2$ és la probabilitat de trobar la partícula en un petit element de volum centrat en el punt, dividida pel volum de l’element (fig. 2.5):

$$|\Psi(x, y, z)|^2 = \frac{dP}{dv}.$$

La integral d’una densitat de massa estesa a un volum V és la massa continguda en aquest volum ($m(V) = \int_V \rho(x, y, z)dv$), i la integral de la densitat de probabilitat estesa a un volum serà la probabilitat que la partícula es trobi a l’interior d’aquest:

$$P(\vec{r} \in V) = \int_V dP = \int_V |\Psi(x, y, z)|^2 dv,$$

on $P(\vec{r} \in V)$ significa: “probabilitat que, en fotografiar la partícula (o mesurar la seva posició de qualsevol altra manera), obtinguem una posició \vec{r} continguda al volum V ”.

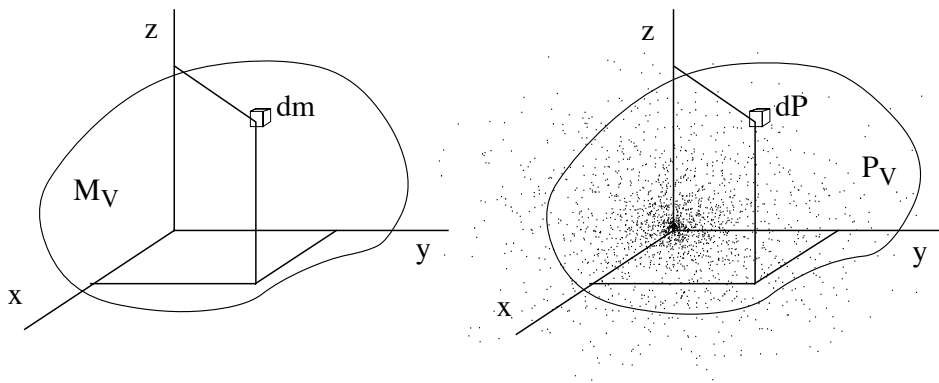


Figura 2.5: La massa dm continguda en un element de volum dv centrat en el punt (x, y, z) d'un cos és $\rho(x, y, z)dv$ (esquerra). La probabilitat dP de trobar una partícula en un element de volum dv centrat en el punt (x, y, z) és $|\Psi(x, y, z)|^2 dv$, sent $\Psi(x, y, z)$ la funció d'ona que descriu l'estat de la partícula (dreta).

Com que la partícula ha de trobar-se a algun punt de l'espai, la integral de la densitat de probabilitat estesa a tot l'espai ha de ser igual a la unitat:

$$P(\vec{r} \in \mathcal{R}^3) = \int_{\mathcal{R}^3} |\Psi(x, y, z)|^2 dv = \langle \Psi | \Psi \rangle = 1,$$

la qual cosa justifica el requisit de normalització exigida a les funcions d'ona en el primer postulat.

☞ Considerem, com a exemple, un àtom d'hidrogen a l'estat descrit per la funció d'ona Ψ_{1s} (eq. 2.4). Com que la funció d'ona és en aquest cas real, només haurem d'eleva-la al quadrat per obtenir la densitat de probabilitat:

$$|\Psi_{1s}(r, \theta, \varphi)|^2 = \frac{1}{\pi a^3} e^{-2r/a}.$$

Aquesta distribució de probabilitat té simetria esfèrica al voltant del nucli, ja que no depèn de les coordenades angulars θ i φ que determinen l'orientació del vector posició relativa de l'electró. A més a més, decreix exponencialment en augmentar la distància electró-nucli (r), de manera que serà molt improbable trobar l'electró a una distància gran del nucli enfront del paràmetre a , que pren un valor aproximat de $0,529 \times 10^{-10}$ m. Calculem la probabilitat de trobar-lo a l'interior d'una esfera de radi a centrada al nucli, o el que és equivalent, la

probabilitat que la distància electró-nucli sigui $\leq a$:

$$\begin{aligned} P(r \leq a) &= \int_{r=0}^a \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \frac{1}{\pi a^3} e^{-2r/a} r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi \\ &= \frac{1}{\pi a^3} \int_0^a e^{-2r/a} r^2 dr \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi. \end{aligned}$$

Les integrals angulars són immediates ($2 \times 2\pi = 4\pi$) i la integral radial es pot obtenir a partir de l'eq. F.2 de l'apèndix F. En aquesta equació, els límits d'integració (t, ∞) no són els que ens interessin ($0, a$), però és fàcil relacionar ambdues integrals tenint en compte que la probabilitat de trobar la partícula en un punt qualsevol de l'espai ha de ser igual a la unitat:

$$\begin{aligned} P(r \leq a) = 1 - P(r > a) &= 1 - \frac{4\pi}{\pi a^3} \int_{r=a}^{\infty} e^{-2r/a} r^2 dr \\ &= 1 - \frac{4}{a^3} \frac{2!}{(2/a)^3} e^{-(2/a)a} \left(1 + \frac{2}{a} + \left(\frac{2}{a}\right)^2 \frac{a^2}{2} \right) \\ &= 0,3233. \end{aligned}$$

Exercici 2.9

Calculeu la probabilitat que un oscil·lador harmònic unidimensional en el seu estat de menor energia (eq. 2.6) es trobi en un punt qualsevol del semieix $x > 0$.
Resultat: 0,5.

Exercici 2.10

Calculeu la probabilitat que l'electró d'un àtom d'hidrogen a l'estat descrit per la funció d'ona Ψ_{2p_1} (eq. 2.5) es trobi a una distància del nucli inferior a a .
Resultat: 0,0037.

Per a un sistema d' n partícules en un estat descrit per una funció d'ona $\Psi(x_1, \dots, z_n)$, el quadrat del mòdul d'aquesta funció al punt (x_1, \dots, z_n) d' \mathcal{R}^{3n} representa una densitat de probabilitat de trobar la partícula 1 al punt de coordenades (x_1, y_1, z_1) i, simultàniament, la partícula 2 al punt de coordenades $(x_2, y_2, z_2), \dots$ i, simultàniament, la partícula n al punt de coordenades (x_n, y_n, z_n) . Dit d'una altra manera, $|\Psi(x_1, \dots, z_n)|^2 dx_1 \dots dz_n$ representa la probabilitat de trobar la partícula 1 al volum diferencial $dx_1 dy_1 dz_1$ centrat al punt (x_1, y_1, z_1) i, simultàniament, la partícula 2 al volum diferencial $dx_2 dy_2 dz_2$ centrat al punt $(x_2, y_2, z_2), \dots$ i, simultàniament, la partícula n al volum diferencial $dx_n dy_n dz_n$ centrat al punt (x_n, y_n, z_n) . La integral estesa a \mathcal{R}^{3n} de $|\Psi(x_1, \dots, z_n)|^2$ representarà la probabilitat de trobar la partícula 1 a qualsevol lloc de l'espai, simultàniament la 2 a qualsevol lloc, etc.; com que cada partícula ha d'estar a

algun lloc o altre, aquesta probabilitat ha de ser igual a la unitat:

$$\int_{x_1=-\infty}^{\infty} \dots \int_{z_n=-\infty}^{\infty} |\Psi(x_1, \dots, z_n)|^2 dx_1 \dots dz_n = 1,$$

equació que equival a la condició de normalització de $\Psi(x_1, \dots, z_n)$.

☞ Considerem, per exemple, una funció d'ona que descriu un estat de l'àtom d'hidrogen, incloent-hi tant l'electró com el nucli (eq. 2.3): $\Psi(X, Y, Z, x, y, z)$. La probabilitat de trobar el nucli en un volum diferencial centrat al punt (X, Y, Z) i, simultàniament, de trobar l'electró en un volum diferencial centrat al punt (x, y, z) , serà (fig. 2.6)

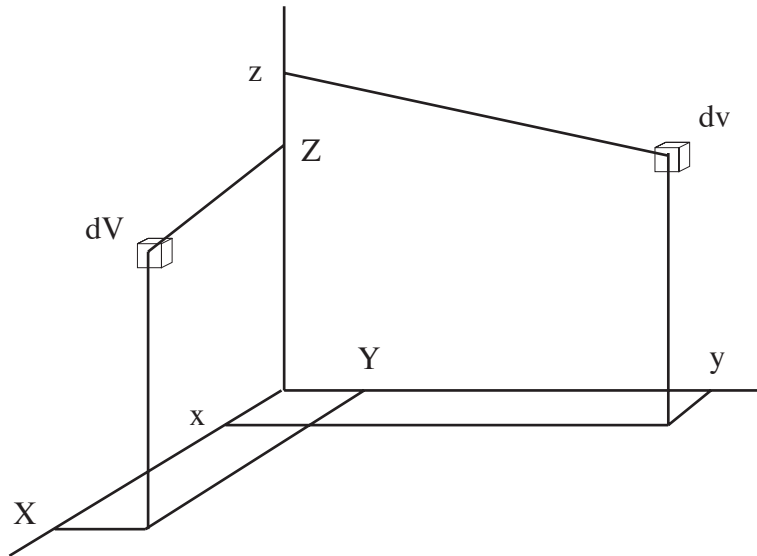


Figura 2.6: Diferencials de volum centrats en les posicions (X, Y, Z) per al nucli i (x, y, z) per a l'electró d'un àtom d'hidrogen.

$$|\Psi(X, Y, Z, x, y, z)|^2 dXdYdZdxdydz.$$

La densitat de probabilitat de trobar el nucli al punt X, Y, Z , independentment d'on es trobi l'electró, s'obté integrant $|\Psi|^2$ respecte de les coordenades electròniques:

$$\int_{x=-\infty}^{\infty} \int_{y=-\infty}^{\infty} \int_{z=-\infty}^{\infty} |\Psi(X, Y, Z, x, y, z)|^2 dxdydz,$$

i la probabilitat de trobar tant l'electró com el nucli en qualsevol punt de l'espai haurà de ser igual a la unitat:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(X, Y, Z, x, y, z)|^2 dXdYdZdxdydz = 1.$$

2.3 Segon postulat

Correspondència observable - operador. A cada observable d'un sistema se li fa correspondre un operador hermític que actua sobre les funcions d'ona del sistema. Si l'observable té anàleg clàssic, la correspondència s'efectua escrivint l'observable en funció dels components cartesianes de la posició i el moment lineal de cada partícula en un sistema de referència inercial, i fent, per a cada partícula j , les substitucions

$$\begin{aligned} x_j &\longrightarrow \hat{x}_j \equiv x_j \\ p_{x_j} &\longrightarrow \hat{p}_{x_j} \equiv -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_j} \end{aligned} \quad (2.22)$$

i d'altres anàlogues per a les coordenades y_j i z_j .

Un *observable* no és res més que una propietat física del sistema susceptible de ser mesurada de forma experimental, com ara la posició d'una de les seves partícules, l'energia total, el moment dipolar d'un sistema de càrregues o el moment angular associat al moviment rotacional d'un sòlid rígid. El present postulat estableix una associació entre observables i certs ens matemàtics anomenats *operadors*, la finalitat de la qual s'entendrà un cop enunciat el tercer postulat. De moment ens limitarem a introduir el concepte d'operador i a discutir algunes de les seves propietats.

L'operador quàntic associat a un observable A es designarà mitjançant la notació \hat{A} ; així, \hat{T} representarà l'operador corresponent a l'energia cinètica T d'una partícula. Els operadors quàntics són aplicacions *lineals* contínues de l'espai de Hilbert associat al sistema en el mateix espai, i els escriurem sempre a l'esquerra de la funció sobre la qual actuen:

$$\hat{A} : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H},$$

és a dir,

$$\hat{A}\Psi = \Phi \in \mathcal{H} \quad \forall \Psi \in \mathcal{H}.$$

Dit d'una altra manera, un operador és una “regla” que fa correspondre a cada funció Ψ de l'espai \mathcal{H} una funció Φ del mateix espai.

☞ Vegem alguns exemples: a l'espai de les funcions d'ona d'una partícula el moviment de la qual està restringit a l'eix x , es defineixen els operadors “derivar” i “multiplicar per x ” de la manera següent:

$$\text{“derivar”} : \hat{D}\Psi(x) = \frac{d\Psi(x)}{dx} \quad (2.23)$$

$$\text{“multiplicar per } x \text{”} : \hat{x}\Psi(x) = x \times \Psi(x) \quad (2.24)$$

i a l'espai de les funcions d'ona d'una partícula que pot moure's en qualsevol direcció de l'espai, podem definir els operadors:

$$\left. \begin{array}{l} \text{“derivar parcialment respecte d}'x\text{”} : \widehat{D}_x \Psi(x, y, z) = \frac{\partial \Psi(x, y, z)}{\partial x} \\ \text{“nabla-quadrat” } (\nabla^2) \\ \text{o “laplaciana” } (\Delta) \end{array} \right\} : \nabla^2 \Psi(x, y, z) = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \quad (2.25)$$

Així, el resultat d'aplicar l'operador \widehat{D} sobre la funció $\sin x$ és la funció $\cos x$, i el resultat d'aplicar l'operador ∇^2 sobre la funció $x^2 y^2 z^2$ és la funció

$$\nabla^2 (x^2 y^2 z^2) = 2y^2 z^2 + 2x^2 z^2 + 2x^2 y^2.$$

Exercici 2.11

Determineu el resultat d'aplicar l'operador \widehat{D}_x a la funció d'ona (2.1).

Resultat: $-\alpha x (\alpha/\pi)^{3/4} e^{-\alpha(x^2+y^2+z^2)/2}$.

Hem dit que els operadors quàntics són aplicacions *lineals*. Això significa que, per a qualsevol operador \widehat{A} , qualssevol funcions Ψ i Φ de l'espai de Hilbert i qualsevol constant complexa λ , s'han de complir les condicions següents:

$$\widehat{A}(\Psi + \Phi) = \widehat{A}\Psi + \widehat{A}\Phi \quad (2.26)$$

$$\widehat{A}\lambda\Psi = \lambda\widehat{A}\Psi. \quad (2.27)$$

☞ Per exemple, la linealitat de l'operador multiplicatiu \widehat{x} és evident:

$$\begin{aligned} \widehat{x}[f(x) + g(x)] &= x[f(x) + g(x)] = xf(x) + xg(x) = \widehat{x}f(x) + \widehat{x}g(x) \\ \widehat{x}[\lambda f(x)] &= x\lambda f(x) = \lambda xf(x) = \lambda \widehat{x}f(x). \end{aligned}$$

Exercici 2.12

Comproveu que l'operador \widehat{D} , definit mitjançant l'eq. (2.23), és lineal.

Diem que dos operadors són *iguals* quan produeixen el mateix efecte sobre totes les funcions de l'espai de Hilbert:

$$\widehat{A} = \widehat{B} \iff \widehat{A}\Psi = \widehat{B}\Psi \quad \forall \Psi \in \mathcal{H}.$$

Cal remarcar que l'efecte de dos operadors iguals ha de coincidir per a *totes* les funcions de l'espai.

- ☞ Així, els operadors \widehat{D} i \widehat{x} no són iguals, malgrat que tots dos donin el mateix resultat en aplicar-los sobre la funció $e^{x^2/2}$:

$$\begin{aligned}\widehat{D}e^{x^2/2} &= xe^{x^2/2} \\ \widehat{x}e^{x^2/2} &= xe^{x^2/2}.\end{aligned}$$

Aquesta coincidència no es produeix amb la major part de les funcions; per exemple, només cal canviar lleugerament la funció anterior perquè es posi de manifest la desigualtat entre ambdós operadors:

$$\widehat{D}e^{x^2} = 2xe^{x^2} \neq \widehat{x}e^{x^2}.$$

Exercici 2.13

Indiqueu si són iguals els operadors $\widehat{D}_{xy} \equiv \frac{\partial^2}{\partial x \partial y}$ i $\widehat{D}_{yx} \equiv \frac{\partial^2}{\partial y \partial x}$, que actuen sobre funcions de les coordenades x, y, z .

Resultat: Sí.

Donats dos operadors \widehat{A} i \widehat{B} , definim els operadors suma ($\widehat{A} + \widehat{B}$) i producte ($\widehat{A}\widehat{B}$) d'aquests de la forma següent:

$$\begin{aligned}(\widehat{A} + \widehat{B})\Psi &= \widehat{A}\Psi + \widehat{B}\Psi \quad \forall \Psi \in \mathcal{H}, \\ (\widehat{A}\widehat{B})\Psi &= \widehat{A}(\widehat{B}\Psi) \quad \forall \Psi \in \mathcal{H}.\end{aligned}$$

- ☞ La suma d'operadors s'ha utilitzat ja implícitament en la definició de l'operador ∇^2 (eq. 2.25), i l'operador \widehat{D}_{xy} introduït a l'exercici anterior es pot expressar com a producte dels operadors \widehat{D}_x i \widehat{D}_y :

$$\begin{aligned}\widehat{D}_{xy}\Psi(x, y, z) &= \frac{\partial^2}{\partial x \partial y}\Psi(x, y, z) = \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\partial}{\partial y}\Psi(x, y, z) \right] \\ &= \widehat{D}_x \left[\widehat{D}_y\Psi(x, y, z) \right] = (\widehat{D}_x\widehat{D}_y)\Psi(x, y, z).\end{aligned}$$

Observem que, dels operadors d'un producte, el que primer actua sobre la funció és sempre el de la dreta. L'ordre d'actuació és important, ja que els productes $\widehat{A}\widehat{B}$ i $\widehat{B}\widehat{A}$ no tenen per què ser iguals.

- ☞ Per exemple, $\widehat{x}\widehat{D} \neq \widehat{D}\widehat{x}$, com pot comprovar-se aplicant ambdós productes a la funció e^x :

$$\widehat{x}\widehat{D}e^x = xe^x \tag{2.28}$$

$$\widehat{D}\widehat{x}e^x = e^x + xe^x. \tag{2.29}$$

Direm que els operadors \widehat{A} i \widehat{B} *commuten* quan els operadors $\widehat{A}\widehat{B}$ i $\widehat{B}\widehat{A}$ són iguals, és a dir,

$$\widehat{A} \text{ i } \widehat{B} \text{ commuten} \iff \widehat{A}\widehat{B}\Psi = \widehat{B}\widehat{A}\Psi \quad \forall \Psi \in \mathcal{H}.$$

☞ L'exercici 2.13 posa de manifest que els operadors \widehat{D}_x i \widehat{D}_y commuten, ja que $\widehat{D}_{xy} = \widehat{D}_x \widehat{D}_y$ i $\widehat{D}_{yx} = \widehat{D}_y \widehat{D}_x$; en canvi, no ho fan els operadors \widehat{x} i \widehat{D} , segons es desprèn de les equacions (2.28) i (2.29).

Anomenarem *commutador* de dos operadors \widehat{A} i \widehat{B} a un nou operador que es designa mitjançant la notació $[\widehat{A}, \widehat{B}]$ i que es defineix de la manera següent:

$$[\widehat{A}, \widehat{B}] \equiv \widehat{A}\widehat{B} - \widehat{B}\widehat{A}. \quad (2.30)$$

Amb aquesta definició podem expressar la commutativitat entre dos operadors \widehat{A} i \widehat{B} en la forma

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

on $\widehat{0}$ és l'*operador nul* que, aplicat sobre qualsevol funció, produeix la funció idènticament nul·la:

$$(\widehat{0}\Psi)(x_1, \dots, z_n) = 0 \quad \forall \Psi \in \mathcal{H}, \quad \forall x_1 \in \mathcal{R}, \dots, \forall z_n \in \mathcal{R}.$$

L'aplicació d'aquest operador sobre una funció equival a multiplicar-la per la constant 0, per la qual cosa es sol ometre l'accent circumflex. Anàlogament, l'*operador identitat* $\widehat{1}$, que aplicat sobre una funció la deixa invariant, equival al producte per la unitat, per la qual cosa es representarà també com a una constant multiplicativa, ometent l'accent circumflex:

$$\widehat{1}\Psi = 1\Psi = \Psi \quad \forall \Psi \in \mathcal{H}.$$

Exercici 2.14

Comproveu que, per a qualsevol parella d'operadors \widehat{A} i \widehat{B} , es compleix:

$$[\widehat{B}, \widehat{A}] = -[\widehat{A}, \widehat{B}].$$

Exercici 2.15

Comproveu les següents relacions de commutació:

$$\begin{aligned} [\widehat{D}_x, \widehat{x}] &= 1 \\ [\widehat{D}_x, \widehat{y}] &= 0 \end{aligned}$$

(tingueu en compte que no n'hi ha prou amb comprovar-ho per a la funció e^x considerada a les eqs. (2.28) i (2.29)).

Exercici 2.16

Comproveu les següents relacions entre commutadors:

$$\begin{aligned} [\widehat{A} + \widehat{B}, \widehat{C}] &= [\widehat{A}, \widehat{C}] + [\widehat{B}, \widehat{C}], \\ [\lambda \widehat{A}, \widehat{B}] &= \lambda [\widehat{A}, \widehat{B}], \\ [\widehat{A}\widehat{B}, \widehat{C}] &= \widehat{A}[\widehat{B}, \widehat{C}] + [\widehat{A}, \widehat{C}]\widehat{B}, \end{aligned} \tag{2.31}$$

sent \widehat{A} , \widehat{B} i \widehat{C} operadors qualssevol i λ una constant complexa qualsevol.

El segon postulat exigeix que els operadors quàntics siguin *hermítics*. Direm que un operador \widehat{A} és hermític quan compleix la relació següent:

$$\langle \Psi | \widehat{A} \Phi \rangle = \langle \widehat{A} \Psi | \Phi \rangle \quad \forall \Psi, \Phi \in \mathcal{H}. \tag{2.32}$$

☞ És immediat comprovar que l'operador multiplicatiu \widehat{x}_j és hermític:

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \widehat{x}_j \Phi \rangle &= \int_{x_1=-\infty}^{\infty} \dots \int_{z_n=-\infty}^{\infty} \Psi^* x_j \Phi dx_1 \dots dz_n \\ &= \int_{x_1=-\infty}^{\infty} \dots \int_{z_n=-\infty}^{\infty} (x_j \Psi)^* \Phi dx_1 \dots dz_n \\ &= \langle \widehat{x}_j \Psi | \Phi \rangle, \end{aligned} \tag{2.33}$$

on hem tingut en compte el caràcter real de la coordenada de posició x_j . En canvi, no passa el mateix amb l'operador derivada. Ens limitarem a comprovar-ho en el cas de les funcions normalitzables d'una variable:

$$\langle \Psi | \widehat{D} \Phi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \widehat{D} \Phi dx;$$

integrant per parts, obtenim

$$\langle \Psi | \widehat{D} \Phi \rangle = [\Psi^*(x) \Phi(x)]_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(x) \widehat{D} \Psi^*(x) dx$$

i, tenint en compte que perquè les funcions $\Psi(x)$ i $\Phi(x)$ siguin normalitzables, han de tendir a zero quan $x \rightarrow \pm\infty$,

$$\langle \Psi | \widehat{D} \Phi \rangle = - \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(x) \widehat{D} \Psi^*(x) dx.$$

$\widehat{D} \Psi^*(x) = [\widehat{D} \Psi(x)]^*$, ja que el canvi d' i per $-i$ es pot fer, indistintament, abans o després de derivar la funció respecte de la variable real x . Així doncs,

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \widehat{D} \Phi \rangle &= - \int_{-\infty}^{\infty} [\widehat{D} \Psi(x)]^* \Phi(x) dx. \\ &= - \langle \widehat{D} \Psi | \Phi \rangle. \end{aligned} \tag{2.34}$$

El segon postulat proporciona una definició per als operadors associats a les coordenades cartesianes (l'hermiticitat dels quals s'ha posat de manifest a l'eq. (2.33)) i per als associats als components cartesianes del moment lineal de cada partícula del sistema. La definició d'aquests darrers³

$$\widehat{p}_{x_j} \equiv -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_j}$$

inclou el nombre imaginari i , a fi de convertir l'operador derivada en un operador hermític (exercici 2.17), i una constant \hbar (“hac barra”), que és la constant de Planck dividida entre 2π :

$$\hbar \equiv \frac{h}{2\pi} = 1,05457266 \times 10^{-34} \text{Js.}$$

Aquesta constant té unitats de moment angular, de manera que, dividida per una longitud, confereix unitats de moment lineal a l'operador \widehat{p}_x .

Exercici 2.17

Empreu el resultat (2.34) per comprovar que l'operador \widehat{p}_x és hermític a l'espai de funcions d'ona normalitzables d'una partícula restringida a moure's segons la direcció de l'eix x .

El segon postulat ens proporciona, a més, una “recepta” per construir l'operador associat a qualsevol observable amb anàleg clàssic, és a dir, a qualsevol propietat que ja existeixi en la mecànica clàssica. De moment aquests són els únics observables que considerarem, però més endavant (secció 4.3) introduïrem un observable, l'spin, que ha estat descobert amb posterioritat al desenvolupament de la teoria quàntica i que no té contrapartida al formalisme clàssic.⁴ L'operador corresponent a l'spin s'haurà de construir a partir de la informació experimental que ens hagi portat a admetre la seva existència.

☞ Vegem alguns exemples d'operadors amb anàleg clàssic. Al moment lineal de la partícula que pot moure's en qualsevol direcció de l'espai li correspondrà un operador vectorial els components cartesianes del qual s'obtenen aplicant les substitucions que s'indiquen en el segon postulat a l'expressió clàssica de l'observable:

$$\vec{p} = \vec{u}_x p_x + \vec{u}_y p_y + \vec{u}_z p_z,$$

³Aquesta definició, que pot resultar una mica esotèrica, sorgeix de manera més natural si es parteix de la formulació hamiltoniana de la mecànica clàssica.

⁴La raó per la qual aquest observable no va ser descobert abans és anàloga a la que explica que la càrrega elèctrica es descobrí en una època relativament tardana del desenvolupament de la física: la major part dels objectes amb els que ens trobem a la vida quotidiana són elèctricament neutres, per la qual cosa, encara que continguin moltes partícules carregades, els efectes d'aquestes càrregues no es solen manifestar. A la secció 4.3 veurem que les partícules tenen una propietat, l'spin, els efectes de la qual passen fàcilment desapercibuts a escala macroscòpica. Aquesta propietat i les que se'n deriven són els únics observables sense anàleg clàssic rellevants en la química quàntica.

on \vec{u}_x , \vec{u}_y y \vec{u}_z són vectors unitaris dirigits segons els eixos cartesianes, és a dir,

$$\widehat{\vec{p}} = -i\hbar \left(\vec{u}_x \frac{\partial}{\partial x} + \vec{u}_y \frac{\partial}{\partial y} + \vec{u}_z \frac{\partial}{\partial z} \right).$$

Si definim l'operador vectorial *nabla* o *gradient* com

$$\vec{\nabla} \equiv \vec{u}_x \frac{\partial}{\partial x} + \vec{u}_y \frac{\partial}{\partial y} + \vec{u}_z \frac{\partial}{\partial z}, \quad (2.35)$$

podem posar:

$$\widehat{\vec{p}} = -i\hbar \vec{\nabla}.$$

- ☞ Per obtenir l'operador associat a l'energia cinètica d'una partícula de massa m partirem de l'expressió d'aquesta en funció dels components cartesianes del moment lineal:

$$T = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}$$

i farem les substitucions pertinents:

$$\begin{aligned} \widehat{T} &= \frac{\widehat{p}_x^2 + \widehat{p}_y^2 + \widehat{p}_z^2}{2m} = \frac{1}{2m} \left[\left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 + \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \right)^2 + \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \right)^2 \right] \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \end{aligned}$$

on hem introduït l'operador escalar ∇^2 (eq. 2.25), que pot expressar-se formalment com a mòdul al quadrat de l'operador vectorial nabla (eq. 2.35):

$$\nabla^2 = \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla}$$

L'exigència imposada al primer postulat que les funcions d'ona siguin derivables dues vegades garanteix que els hi sigui aplicable l'operador d'energia cinètica.

- ☞ El moment angular és un observable que juga un important paper en la mecànica quàntica. La seva expressió clàssica en funció de coordenades i moments és

$$\begin{aligned} \vec{L} &= \vec{r} \times \vec{p} = \begin{vmatrix} \vec{u}_x & \vec{u}_y & \vec{u}_z \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix} \\ &= \vec{u}_x (yp_z - zp_y) + \vec{u}_y (zp_x - xp_z) + \vec{u}_z (xp_y - yp_x). \end{aligned}$$

Escrivim l'operador corresponent a un dels seus components, per exemple, la z :

$$\widehat{L}_z = \widehat{x}\widehat{p}_y - \widehat{y}\widehat{p}_x = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right).$$

De la mateixa manera, es construeixen els operadors associats als altres components, de manera que l'operador vectorial corresponent a \vec{L} serà:

$$\widehat{L} = \vec{u}_x \widehat{L}_x + \vec{u}_y \widehat{L}_y + \vec{u}_z \widehat{L}_z.$$

Exercici 2.18

Trobeu l'expressió de l'operador associat a l'energia total d'un oscil·lador harmònic unidimensional de massa m i constant de força k .

Resultat: $-(\hbar^2/2m)(d^2/dx^2) + (1/2)kx^2$.

Exercici 2.19

Comproveu que l'expressió en coordenades esfèriques (r, θ, φ) de l'operador \widehat{L}_z és

$$\widehat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}. \tag{2.36}$$

Suggeriment: Empreu la regla de la cadena:

$$\frac{\partial}{\partial \varphi} = \frac{\partial x}{\partial \varphi} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial \varphi} \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial z}{\partial \varphi} \frac{\partial}{\partial z}$$

i les ecs. (B.1) (pàg. 269).

Els observables considerats fins al moment presenten una dependència molt simple respecte de les coordenades cartesianes de posició i/o moment, per la qual cosa la construcció dels operadors quàntics corresponents no presenta gaire dificultat. Per poder aplicar el postulat a observables amb una dependència més complicada respecte d'aquestes variables hem de saber com es defineixen, de manera general, les funcions d'operadors i com s'ha de procedir perquè els operadors resultants siguin hermítics. El lector interessat en aquest tema pot consultar l'apèndix G, però per als objectius del present text, en tindrem prou amb saber que l'operador associat a l'energia potencial d'interacció coulombiana entre dues càrregues puntuals q_1 i q_2 separades per una distància r es pot obtenir substituint aquesta coordenada radial pel corresponent operador multiplicatiu (igual que si es tractés d'una coordenada cartesiana):

$$\widehat{V} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r}.$$

2.4 Funcions i valors propis d'un operador

Direm que la funció Ψ és pròpia de l'operador \widehat{A} amb valor propi 'a' quan es compleixi l'equació de valors propis

$$\widehat{A}\Psi = a\Psi,$$

on a és una constant.

- ☞ Per exemple, la funció e^{ikx} , on k és qualsevol real amb dimensions d'invers de longitud, és pròpia de l'operador associat al component x del moment lineal d'una partícula amb valor propi $\hbar k$:⁵

$$\begin{aligned}\widehat{p}_x e^{ikx} &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} e^{ikx} \\ &= (\hbar k) e^{ikx}.\end{aligned}\tag{2.37}$$

El conjunt de valors propis rep el nom d'*espectre* de l'operador. Per abús del llenguatge, es sol parlar d'un “valor propi d'un observable” o de l'“espectre d'un observable” per referir-se a un valor propi o a l'espectre de l'operador quàntic associat a l'observable, i d'“estat propi d'un operador” o “estat propi d'un observable” per designar un estat descrit per una funció d'ona que és pròpia de l'operador associat a l'observable.

Si es pot establir una correspondència entre els valors propis i un conjunt de nombres enters:

$$a_n \leftrightarrow n \in \mathbb{Z},$$

direm que l'espectre és *discret* i, si s'ha de recórrer a un interval de nombres reals per establir la correspondència:

$$a_k \leftrightarrow k \in (a, b) \subseteq \mathbb{R},$$

direm que l'espectre és *continu*. Hi ha operadors que tenen un espectre amb una part discreta i una part contínua.

- ☞ Un exemple d'operador amb espectre continu és l'operador \widehat{p}_x , atès que els seus valors propis $\{\hbar k\}_{k \in \mathbb{R}}$ formen un conjunt continu (eq. 2.37).
- ☞ L'espectre de l'operador associat al component z del moment angular d'una partícula, en canvi, és discret malgrat la semblança entre aquest operador, expressat en coordenades esfèriques (eq. 2.36), i \widehat{p}_x (eq. 2.22). En efecte, encara que les funcions pròpies d' \widehat{L}_z són formalment anàlogues a les de \widehat{p}_x :

$$\begin{aligned}\widehat{L}_z e^{im\varphi} &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} e^{im\varphi} \\ &= (\hbar m) e^{im\varphi},\end{aligned}\tag{2.38}$$

⁵Tant la funció e^{ikx} com d'altres que considerarem en aquesta secció no són de quadrat integrable i, d'acord amb el primer postulat, no són aptes per descriure estats de sistemes físics; no obstant això, veurem en el proper capítol que tals funcions descriuen idealitzacions que representen models adequats per a certes situacions reals. Aquesta interpretació exigeix que les funcions es mantinguin fitades a l'infinit, fet que exclou les exponencials amb exponent real.

la variable φ representa un angle que pren valors a l'interval $[0, 2\pi)$,⁶ i l'exigència de continuïtat de les funcions d'ona implica que

$$\lim_{\varphi \rightarrow 2\pi} \Psi(\varphi) = \Psi(0), \quad (2.39)$$

d'on

$$e^{im2\pi} = e^0 = 1.$$

Aquesta relació limita els valors que pot prendre el paràmetre m als nombres enters (vegeu l'apèndix A) :

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \quad (2.40)$$

de manera que el conjunt $\{m\hbar\}_{m=\pm 1, \pm 2, \dots}$ de valors propis de l'operador \widehat{L}_z és numerable i direm que el seu espectre és discret. Els índexs que, com el nombre m , permeten identificar els valors propis d'un operador d'espectre discret es denominen *nombres quàntics*.

☞ A la secció 4.1 veurem un exemple d'operador amb un espectre que té una part discreta i una part contínua: l'operador energia interna d'un àtom d'hidrogen té un conjunt discret de valors propis negatius i un conjunt continu de valors propis positius.

El tractament matemàtic de l'espectre continu és més complex que el del cas discret, entre altres coses perquè les funcions pròpies corresponents no són normalitzables. No obstant això, els espectres continus es poden tractar en molts aspectes com a casos límit d'espectres discrets, per la qual cosa, d'ara endavant, restringirem la major part de la discussió als operadors amb espectre discret.

Es diu que un valor propi d'un operador és *degenerat* quan hi ha dues o més funcions pròpies de l'operador linealment independents (vegeu l'apèndix C) amb aquest mateix valor propi. També es diu que aquestes funcions són *degenerades* respecte d'aquell operador. La *degeneració* del valor propi és el nombre màxim de funcions pròpies linealment independents que tenen aquell valor propi.

☞ Els valors propis dels operadors \widehat{p}_x i \widehat{L}_z són tots ells no degenerats (també es diu que tenen degeneració 1), ja que només existeix una funció pròpia linealment independent per a cada valor propi.⁷

⁶Si l'observable L_z correspon a una partícula que es pot moure en les tres direccions de l'espai, les funcions d'ona del sistema dependran de tres coordenades de posició; per exemple, les coordenades polars r, θ, φ . Encara que les funcions $e^{im\varphi}$ només depenen de la coordenada φ , podem multiplicar-les per qualsevol funció d' r i/o θ sense que deixin de ser pròpies de l'operador \widehat{L}_z :

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} (f(\theta, \varphi) e^{im\varphi}) = f(\theta, \varphi) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} e^{im\varphi} \right) = \hbar m (f(\theta, \varphi) e^{im\varphi})$$

De la mateixa manera, les funcions pròpies de \widehat{p}_x ho continuen sent quan es multipliquen per qualsevol funció d' y i/o z .

⁷Sempre que no incloguem factors dependents d'altres coordenades en les funcions pròpies.

☞ En canvi, els valors propis de l'operador energia cinètica (\hat{T}) d'una partícula de massa m amb el moviment restringit a l'eix x són doblement degenerats (tenen degeneració 2), com veurem tot seguit. Si introduïm a l'equació de valors propis d'aquest operador:

$$\hat{T}\Psi(x) = T\Psi(x)$$

l'expressió de l'operador \hat{T} obtinguda a partir del segon postulat:

$$\hat{T} = \frac{\widehat{p_x^2}}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2},$$

obtenim l'equació diferencial

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} - T\Psi(x) = 0. \quad (2.41)$$

És fàcil comprovar (vegeu l'apèndix H) que, per a cada valor de T , la solució general d'aquesta equació es pot expressar en la forma

$$\Psi(x) = c_1\Psi_1(x) + c_2\Psi_2(x),$$

on c_1 i c_2 són coeficients constants arbitraris, i $\Psi_1(x)$ i $\Psi_2(x)$ són dues solucions particulars linealment independents; per exemple

$$\Psi_1(x) = e^{ikx} \quad (2.42)$$

$$\Psi_2(x) = e^{-ikx} \quad (2.43)$$

amb

$$k = \frac{\sqrt{2mT}}{\hbar}.$$

Per a cada valor propi

$$T = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (2.44)$$

hi ha, doncs, dues funcions pròpies linealment independents, i qualsevol altra funció pròpia és combinació lineal d'elles, per la qual cosa diem que cada valor propi és doblement degenerat.

Observem que les funcions e^{ikx} i e^{-ikx} , degenerades entre si respecte de l'operador \hat{T} , són també pròpies, però no degenerades, respecte de l'operador $\widehat{p_x}$ (eq. 2.37), ja que corresponen a valors propis $\hbar k$ i $-\hbar k$ diferents.

L'elecció de les dues funcions pròpies de \hat{T} independents corresponents a un mateix valor propi T no és única. Per exemple, podríem haver escollit, en comptes de les funcions $e^{\pm ikx}$, les següents combinacions lineals (vegeu l'apèndix A):

$$\bar{\Psi}_1(x) = \frac{1}{2}(\Psi_1(x) + \Psi_2(x)) = \frac{e^{ikx} + e^{-ikx}}{2} = \cos(kx) \quad (2.45)$$

$$\bar{\Psi}_2(x) = \frac{1}{2i}(\Psi_1(x) - \Psi_2(x)) = \frac{e^{ikx} - e^{-ikx}}{2i} = \sin(kx), \quad (2.46)$$

com pot comprovar-se substituint-les a l'eq. (2.41). Això és conseqüència d'un teorema general que es deriva de la linealitat dels operadors:

Teorema 1 Tota combinació lineal de funcions pròpies d'un operador que siguin degenerades entre si és també una funció pròpia de l'operador amb el mateix valor propi que aquelles. Si no totes les funcions combinades són degenerades entre si, llavors la combinació resultant no és una funció pròpia de l'operador.

⇒ La demostració és senzilla: suposem que $\{\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_d\}$ són funcions pròpies d' \hat{A} amb valor propi a i considerem una combinació lineal arbitrària d'aquestes: $\Psi = \sum_{i=1}^d c_i \Psi_i$; tenint en compte la linealitat d' \hat{A} , podem escriure:

$$\hat{A}\Psi = \hat{A} \sum_{i=1}^d c_i \Psi_i = \sum_{i=1}^d c_i \hat{A}\Psi_i = \sum_{i=1}^d c_i a \Psi_i = a \sum_{i=1}^d c_i \Psi_i = a\Psi,$$

que completa la primera part del teorema.

Vegem ara que n'hi ha prou que una de les funcions combinades tingui un valor propi diferent del de les altres perquè la combinació no sigui pròpia d' \hat{A} . Suposem que $\Psi = \sum_{i=1}^n c_i \Psi_i$ és una combinació lineal d' n funcions pròpies d' \hat{A} , una de les quals, per exemple Ψ_1 , té un valor propi a_1 i les restants tenen un mateix valor propi $a_2 \neq a_1$. El resultat d'aplicar \hat{A} a aquesta combinació és

$$\hat{A}\Psi = \hat{A}c_1\Psi_1 + \hat{A} \sum_{i=2}^n c_i \Psi_i = a_1 c_1 \Psi_1 + a_2 \sum_{i=2}^n c_i \Psi_i$$

o, definint la funció Ψ_2 com $\sum_{i=2}^n c_i \Psi_i$,

$$\hat{A}\Psi = a_1 c_1 \Psi_1 + a_2 \Psi_2.$$

Per veure que l'anterior no és una equació de valors propis n'hi ha prou amb comprovar que, si es pogués expressar el membre dret com a producte d'una constant per Ψ ,

$$a_1 c_1 \Psi_1 + a_2 \Psi_2 = b\Psi = b(c_1 \Psi_1 + \Psi_2),$$

les funcions Ψ_1 i Ψ_2 serien linealment dependents (vegeu l'apèndix C), ja que existiria una combinació lineal nul·la d'aquestes en la qual els coeficients no podrien ser simultàniament nuls (b no pot ser a la vegada igual a a_1 i a a_2):

$$(a_1 - b)c_1 \Psi_1 + (a_2 - b)\Psi_2 = 0.$$

D'acord amb la primera part del teorema, Ψ_1 i Ψ_2 haurien de tenir el mateix valor propi, la qual cosa contradia el supòsit inicial i completa la demostració de la segona part del teorema.

☞ Un exemple que il·lustra la segona part del teorema el constitueixen les funcions (2.45) i (2.46), que són combinacions lineals de dues funcions pròpies de l'operador \widehat{p}_x amb valors propis diferents ($\pm\hbar k$) i, per tant, no són pròpies d'aquest operador, com pot comprovar fàcilment el lector.

Exercici 2.20

Indiqueu si seran pròpies de l'operador energia cinètica d'una partícula unidimensional les funcions següents:

- a) $e^{ikx} - 2 \cos(kx)$,
- b) $\sin(kx) + \cos(2kx)$.

Resultats: a) sí; b) no.

Com a conseqüència del teorema 1 les funcions pròpies d'un operador amb el mateix valor propi formen un subespai de l'espai de Hilbert (vegeu l'apèndix C), que es coneix com a *subespai propi* corresponent a aquest valor propi. Si combinem dues funcions de subespais propis diferents (amb coeficients no nuls), obtindrem funcions que no pertanyen ni a un ni a l'altre subespai i que, per tant, no són pròpies de l'operador considerat. A l'exercici següent es presenta un exemple.

Exercici 2.21

Les funcions d'ona normalitzades $\Psi_{2p_{\pm 1}}(r, \theta, \varphi)$, definides com

$$\Psi_{2p_{\pm 1}} = \left(\frac{1}{64\pi a^5} \right)^{1/2} r e^{-r/2a} \sin \theta e^{\pm i\varphi},$$

on a és una constant real positiva que té unitats de longitud, representen sengles estats de l'electró d'un àtom d'hidrogen.

- a) Comproveu que aquestes funcions són pròpies d' \widehat{L}_z amb valors propis diferents.
- b) Comproveu que la funció Ψ_{2p_x} (eq. 2.17) és una combinació lineal de les anteriors:

$$\Psi_{2p_x} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{2p_1} + \Psi_{2p_{-1}}),$$

i que no és pròpia d' \widehat{L}_z . *Suggeriment:* Tingueu en compte l'equació A.2.

El requisit d'hermiticitat imposat als operadors en el segon postulat garanteix el caràcter real dels valors propis (que és una exigència del significat físic que se'ls assignarà al tercer postulat). Això és conseqüència del teorema següent:

Teorema 2 L'espectre d'un operador hermític és real.

⇒ Considerem un operador hermític \hat{A} i una funció pròpia Ψ normalitzada amb valor propi a :

$$\hat{A}\Psi = a\Psi.$$

De la condició d'hermiticitat

$$\langle \Psi | \hat{A}\Psi \rangle = \langle \hat{A}\Psi | \Psi \rangle$$

es desprèn que

$$\langle \Psi | a\Psi \rangle = \langle a\Psi | \Psi \rangle,$$

és a dir,

$$a\langle \Psi | \Psi \rangle = a^*\langle \Psi | \Psi \rangle.$$

Com que $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$, $a = a^*$, és a dir, a és real (apèndix A).

Vegem, a continuació, un teorema que ens estalviarà la resolució explícita de moltes integrals:

Teorema 3 Dues funcions pròpies d'un operador hermític corresponents a valors propis diferents són ortogonals entre si.

⇒ En efecte, considerem un operador hermític \hat{A} i dues funcions pròpies Ψ_1 i Ψ_2 amb valors propis $a_1 \neq a_2$:

$$\hat{A}\Psi_1 = a_1\Psi_1, \quad \hat{A}\Psi_2 = a_2\Psi_2.$$

Apliquem la condició d'hermiticitat d' \hat{A} a les funcions Ψ_1 i Ψ_2 :

$$\langle \Psi_1 | \hat{A}\Psi_2 \rangle = \langle \hat{A}\Psi_1 | \Psi_2 \rangle;$$

tenint en compte les equacions (2.10) i (2.14) i el caràcter real dels valors propis, podem expressar cada terme d'aquesta equació en la forma:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_1 | \hat{A}\Psi_2 \rangle &= \langle \Psi_1 | a_2\Psi_2 \rangle = a_2\langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle \\ \langle \hat{A}\Psi_1 | \Psi_2 \rangle &= \langle a_1\Psi_1 | \Psi_2 \rangle = a_1\langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle \end{aligned}$$

i, tornant a la condició d'hermiticitat,

$$(a_2 - a_1)\langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle = 0.$$

Per hipòtesi, $a_1 \neq a_2$, de manera que

$$\langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle = 0.$$

- ☞ Per exemple, l'anul·lació del producte escalar (2.15) es deu al fet que les funcions multiplicades són pròpies de l'operador energia total del sistema amb valor propi diferent, com veurem a la secció 3.4.

D'acord amb el teorema anterior, dos subespais propis d'un operador hermític corresponents a valors propis diferents han de ser ortogonals entre si, és a dir, qualsevol funció d'un dels subespais ha de ser ortogonal a qualsevol funció de l'altre.

A continuació demostrarem una conseqüència dels teoremes 3 i 1 que ens serà molt útil:

Teorema 4 Un conjunt de funcions pròpies d'un operador hermític linealment independents es pot escollir ortonormal.

- ☞ Ja hem vist (teorema 3) que les funcions pròpies d'un operador \hat{A} amb diferent valor propi són necessàriament ortogonals entre si. D'altra banda, donat un conjunt de funcions pròpies degenerades linealment independents $\{\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_d\}$, és sempre possible substituir-les per un nou conjunt ortogonal $\{\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_d\}$ de funcions que siguin combinacions lineals de les primeres i que, per tant, siguin degenerades amb elles (teorema 1). Aquest procés, que es coneix com a *ortogonalització* del conjunt de partida $\{\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_d\}$, es pot realitzar de diferents maneres, una de les quals es descriu a l'apèndix I. Concloem, doncs, que el conjunt de funcions pròpies de qualsevol operador hermític es pot escollir ortogonal. A més, les podem escollir també normalitzades, ja que, donada la linealitat dels operadors (eqs. 2.26 i 2.27), tota funció pròpia d'un operador ho continua sent, i amb el mateix valor propi, si la multipliquem per una constant qualsevol (com ara la constant de normalització):

$$\hat{A}\Psi = a\Psi \implies \hat{A}(\lambda\Psi) = \lambda\hat{A}\Psi = \lambda a\Psi = a(\lambda\Psi). \quad (2.47)$$

2.4.1 Expressió matricial de l'equació de valors propis

Els postulats tercer i quart posaran de manifest la utilitat de conèixer els valors i funcions propis dels operadors associats als observables en els quals estem interessats; això farà de la resolució d'equacions de valors propis un problema fonamental en la mecànica quàntica. A la secció anterior hem resolt aquest problema per a alguns casos senzills en els quals l'equació de valors propis és una equació diferencial d'integració immediata, però, en la major part dels casos, la resolució analítica directa no és factible i hauréu d'emprar procediments alternatius. En aquest apartat veurem un procediment general per resoldre l'equació de valors propis d'un operador d'espectre *discret* que implica la transformació de l'equació

$$\hat{A}\Psi = a\Psi \quad (2.48)$$

en una equació de valors propis matricial. Per resoldre numèricament aquest tipus d'equacions es disposa d'una metodologia àmpliament desenvolupada i fàcilment implementable en els ordinadors digitals.

Diem que un conjunt d'elements linealment independents $\{\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_m\}$ d'un espai vectorial de dimensió m és *complet* o que forma una *base* de l'espai quan tot element d'aquest espai es pot expressar com a combinació lineal dels elements del conjunt (apèndix C). En particular, cada funció pròpia d' \hat{A} es podrà expressar en la forma:⁸

$$\Psi = c_1\Phi_1 + c_2\Phi_2 + \dots + c_m\Phi_m = \sum_{s=1}^m c_s\Phi_s. \quad (2.49)$$

Si substituïm el desenvolupament (2.49) a (2.48), obtenim

$$\hat{A} \sum_{s=1}^m c_s\Phi_s = a \sum_{s=1}^m c_s\Phi_s.$$

Tenint en compte la linealitat dels operadors i passant tot al primer membre,

$$\sum_{s=1}^m (\hat{A}\Phi_s - a\Phi_s)c_s = 0$$

i, multiplicant escalarment per l'esquerra per una qualsevol de les funcions de base Φ_r ,

$$\sum_{s=1}^m (\langle \Phi_r | \hat{A}\Phi_s \rangle - a\langle \Phi_r | \Phi_s \rangle)c_s = 0 \quad \text{amb } r = 1, 2, \dots, m. \quad (2.50)$$

Definim dues matrius \mathbf{A} i \mathbf{S} , de dimensions $m \times m$, els elements de les quals són

$$A_{rs} \equiv \langle \Phi_r | \hat{A}\Phi_s \rangle \quad (2.51)$$

$$S_{rs} \equiv \langle \Phi_r | \Phi_s \rangle. \quad (2.52)$$

Anomenarem la matriu \mathbf{A} *representació* de l'operador \hat{A} en la base $\{\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_m\}$ i la matriu \mathbf{S} , que seria la representació de l'operador identitat, *matriu de solapaments* o *recobriments* d'aquella base. Cada element S_{rs} d'aquesta matriu es coneix com a *integral de solapament* o *de recobriment* entre les funcions corresponents de base Φ_r i Φ_s . Si introduïm aquesta notació, el conjunt d'equacions (2.50) adopta la forma:

$$\sum_{s=1}^m (A_{rs} - aS_{rs})c_s = 0, \quad \text{amb } r = 1, 2, \dots, m.$$

⁸Emprarem els subíndexs $r, s, t \dots$ per identificar funcions de base, i $i, j, k \dots$ per distingir funcions qualsevol de l'espai de Hilbert.

Aquestes equacions constitueixen un sistema lineal homogeni (no tenen terme independent) en les incògnites c_1, c_2, \dots, c_m :

$$\begin{aligned} (A_{11} - aS_{11})c_1 + \dots + (A_{1m} - aS_{1m})c_m &= 0 \\ (A_{21} - aS_{21})c_1 + \dots + (A_{2m} - aS_{2m})c_m &= 0 \\ &\dots \\ (A_{m1} - aS_{m1})c_1 + \dots + (A_{mm} - aS_{mm})c_m &= 0. \end{aligned} \tag{2.53}$$

Si introduïm la matriu columna

$$\mathbf{c} \equiv \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \dots \\ c_m \end{pmatrix},$$

podem expressar el sistema d'equacions (2.53) de forma més compacta:

$$(\mathbf{A} - a\mathbf{S})\mathbf{c} = \mathbf{0} \tag{2.54}$$

on $\mathbf{0}$ és una matriu columna els m elements de la qual són iguals a zero. Un sistema d'aquest tipus sempre admet una solució trivial ($c_1 = c_2 = \dots = c_m = 0$) que no té sentit físic (la funció d'ona corresponent seria idènticament nul·la i la seva norma zero). Per a solucions diferents de la trivial, ha d'anul·lar-se el determinant de la matriu $(\mathbf{A} - a\mathbf{S})$, també anomenat *determinant secular*:

$$\boxed{\det(\mathbf{A} - a\mathbf{S}) = 0} \tag{2.55}$$

En aquesta equació, coneguda com a *equació secular*, les matrius \mathbf{A} i \mathbf{S} estan determinades per l'operador \hat{A} i la base escollida $\{\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_m\}$, però podem ajustar el valor d' a (que, de moment, està indeterminat), de manera que s'anul·li el determinant secular. En efecte, desenvolupant aquest determinant, s'obté un polinomi en a de grau m (ja que el producte dels elements de la diagonal principal inclourà sempre un terme proporcional a a^m):

$$\begin{vmatrix} A_{11} - aS_{11} & A_{12} - aS_{12} & \dots & A_{1m} - aS_{1m} \\ A_{21} - aS_{21} & A_{22} - aS_{22} & \dots & A_{2m} - aS_{2m} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ A_{m1} - aS_{m1} & A_{m2} - aS_{m2} & \dots & A_{mm} - aS_{mm} \end{vmatrix} = b_m a^m + \dots b_1 a^1 + b_0, \tag{2.56}$$

els zeros del qual, $\{a_1, a_2, \dots, a_m\}$, seran els m valors d' a per als quals el sistema d'equacions (2.53) (o l'equació matricial equivalent (2.54)) té solucions no trivials. Cada arrel a_i de l'equació secular serà un valor propi de l'operador \hat{A} , i el conjunt de coeficients $\{c_{1i}, c_{2i}, \dots, c_{mi}\}$ que s'obtenen en resoldre el sistema (2.53) per a $a = a_i$ determinarà una funció pròpia Ψ_i amb aquest valor propi (ecs. (2.48) i (2.49)).

Per determinar aquests coeficients no són suficients les m equacions (2.53), ja que el fet que s'anul·li el determinant secular implica que una (com a mínim) de

les equacions del sistema sigui linealment dependent de la resta. Aquesta indeterminació està relacionada amb el fet que una funció pròpia segeueix sent pròpia quan es multiplica per una constant qualsevol, i es pot eliminar afegint al sistema d'equacions la condició de normalització de cada funció pròpia:⁹

$$1 = \langle \Psi_i | \Psi_i \rangle = \left\langle \sum_{r=1}^m c_{ri} \Phi_r \left| \sum_{s=1}^m c_{si} \Phi_s \right. \right\rangle = \sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m c_{ri}^* c_{si} \langle \Phi_r | \Phi_s \rangle,$$

és a dir,

$$\langle \Psi_i | \Psi_i \rangle = \sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m c_{ri}^* c_{si} S_{rs} = 1. \quad (2.57)$$

☞ Com a exemple de resolució d'un problema de valors propis en forma matricial, calcularem les funcions d'ona Ψ_1 i Ψ_2 que descriuen els dos estats de menor energia de l'electró de l'ió molecular H_2^+ per a una distància internuclear fixa. Com veurem al capítol 6, aquestes són les funcions pròpies de l'operador energia total (\hat{H}) de l'electró amb valors propis més petits:

$$\hat{H}\Psi_i = E_i\Psi_i, \quad \text{amb } i = 1, 2. \quad (2.58)$$

A l'apartat 5.1.2 veurem que aquesta equació de valors propis es pot resoldre de forma aproximada en una base no ortogonal $\{\Phi_A, \Phi_B\}$ d'un subespai bidimensional, en la qual les funcions buscades s'expressen en la forma

$$\Psi_i = c_{Ai}\Phi_A + c_{Bi}\Phi_B$$

i l'eq. (2.58) es tradueix en l'equació matricial

$$(\mathbf{H} - E\mathbf{S})\mathbf{c} = \mathbf{0}, \quad (2.59)$$

on $H_{rs} = \langle \Phi_r | \hat{H} \Phi_s \rangle$ i $S_{rs} = \langle \Phi_r | \Phi_s \rangle$, amb $r, s = A, B$. La simetria del sistema fa que hagi de ser $H_{AA} = H_{BB}$ i, si suposem normalitzades les funcions de base, $S_{AA} = S_{BB} = 1$. A més, l'operador \hat{H} és real i les funcions de base es solen prendre reals, la qual cosa es tradueix en el fet que les matrius \mathbf{H} i \mathbf{S} siguin simètriques (vegeu l'apèndix J): $H_{AB} = H_{BA}$ i $S_{AB} = S_{BA}$. Els valors concrets d'aquests parametres dependran de les funcions de base escollides. L'eq. (2.59) desenvolupada serà, doncs,

$$\left(\begin{pmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{AB} & H_{AA} \end{pmatrix} - E \begin{pmatrix} 1 & S_{AB} \\ S_{AB} & 1 \end{pmatrix} \right) \begin{pmatrix} c_{Ai} \\ c_{Bi} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.60)$$

i l'equació secular serà:

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - E & H_{AB} - ES_{AB} \\ H_{AB} - ES_{AB} & H_{AA} - E \end{vmatrix} = (H_{AA} - E)^2 - (H_{AB} - ES_{AB})^2 = 0.$$

⁹Observeu que sempre que es multipliquen dos sumatoris s'ha d'utilitzar una notació diferent per als índexs de sumació muts de cadascun (r i s a l'eq. 2.57), a fi que l'expressió resultant contingui els termes creuats corresponents al producte entre cada terme r del primer sumatori i els termes $s \neq r$ del segon.

Les solucions d'aquesta equació són

$$H_{AA} - E = \pm (H_{AB} - ES_{AB}),$$

és a dir,

$$E_1 = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S_{AB}}, \quad E_2 = \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1 - S_{AB}}.$$

Substituint E_1 a l'equació (2.60), obtindrem el sistema lineal homogeni les incògnites del qual seran els coeficients de Ψ_1 . De les dues equacions d'aquest sistema una serà dependent de l'altra, per la qual cosa només caldrà considerar-ne una:

$$\left(H_{AA} - \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S_{AB}} \right) c_{A1} + \left(H_{AB} - \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S_{AB}} S_{AB} \right) c_{B1} = 0,$$

és a dir,

$$\frac{H_{AA}S_{AB} - H_{AB}}{1 + S_{AB}} c_{A1} + \frac{H_{AB} - H_{AA}S_{AB}}{1 + S_{AB}} c_{B1} = 0,$$

d'on

$$c_{A1} = c_{B1}. \quad (2.61)$$

A aquesta equació haurem d'afegir la condició de normalització de Ψ_1 (eq. 2.57):

$$c_{A1}^* c_{A1} + c_{A1}^* c_{B1} S_{AB} + c_{B1}^* c_{A1} S_{AB} + c_{B1}^* c_{B1} = 1,$$

que, mitjançant (2.61), passa a ser:

$$|c_{A1}|^2 + 2|c_{A1}|^2 S_{AB} + |c_{A1}|^2 = 1. \quad (2.62)$$

Aquesta equació determina el mòdul del coeficient c_{A1} :

$$|c_{A1}| = \frac{1}{\sqrt{2(1 + S_{AB})}}$$

i, si triem aquest coeficient real,

$$c_{A1} = c_{B1} = \frac{1}{\sqrt{2(1 + S_{AB})}}.$$

Si procedim de la mateixa manera amb l'altra solució E_2 de l'equació secular, s'obté:

$$c_{A2} = -c_{B2} = \frac{1}{\sqrt{2(1 - S_{AB})}}.$$

Les dues funcions pròpies (aproximades) de menors valors propis d' \hat{H} seran, doncs,

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1 + S_{AB})}} (\Phi_A + \Phi_B), \quad \Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1 - S_{AB})}} (\Phi_A - \Phi_B).$$

Observem que ambdues solucions estan determinades, excepte per una fase¹⁰ multiplicativa arbitrària, ja que l'eq. (2.62) només determina el mòdul d'un dels coeficients. Això és irrellevant ja que, com veurem a la secció 2.5, dues funcions que difereixen en una fase representen el mateix estat físic. Per obtenir valors numèrics concrets de les energies i dels coeficients haurem de concretar la forma de les funcions de base Φ_A i Φ_B , cosa que posposarem fins al capítol 6.

De la mateixa manera que les operacions amb vectors d' \mathcal{R}^3 s'expressen de forma particularment senzilla en una base cartesiana, les bases més convenients per expressar les funcions d'ona d'un sistema són les ortonormals. Les integrals de solapament entre els elements d'una base ortonormal són deltes de Kronecker (eq. 2.20, pàg. 27):

$$S_{rs} = \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \delta_{rs}, \quad (2.63)$$

de manera que la matriu de solapaments és igual a la matriu identitat:

$$\mathbf{S} = \mathbf{1}$$

La condició de normalització (2.57) passa a ser:

$$\langle \Psi_i | \Psi_i \rangle = \sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m c_{ri}^* c_{si} \delta_{rs} = 1$$

En el sumatori respecte d' s s'anul·laran tots els termes, excepte el que té $s = r$, per al qual $\delta_{rr} = 1$, de manera que

$$\langle \Psi_i | \Psi_i \rangle = \sum_{r=1}^m c_{ri}^* c_{ri} = \sum_{r=1}^m |c_r|^2 = 1.$$

Aquesta expressió és l'extensió a espais de Hilbert de dimensió arbitrària de la ben coneguda condició de normalització d'un vector \vec{V} de \mathcal{R}^3 , expressada en funció dels seus coeficients en una base cartesiana: $V_x^2 + V_y^2 + V_z^2 = 1$.

L'equació secular (2.55) adopta ara la forma

$$\det(\mathbf{A} - a\mathbf{1}) = 0$$

i l'equació matricial (2.54) es redueix a l'equació de valors propis de la matriu \mathbf{A} :

$$\mathbf{A}\mathbf{c} = a\mathbf{c}$$

L'exercici següent posa de manifest la simplificació que suposa treballar amb una base ortonormal per a resoldre matricialment el problema de valors propis d'un

¹⁰Una fase és un nombre complex de mòdul unitat: $e^{i\alpha}$ (vegeu l'apèndix A).

operador.

Exercici 2.22

La representació matricial d'un operador \hat{A} en una base ortonormal $\{\Phi_1, \Phi_2, \Phi_3, \Phi_4\}$ d'un espai de Hilbert de dimensió 4 és

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

Calculeu els valors i funcions propis d' \hat{A} .

Resultats: $a_1 = 1,618, a_2 = 0,618, a_3 = -0,618, a_4 = -1,618,$

$\Psi_1 = 0,372\Phi_1 + 0,602\Phi_2 + 0,602\Phi_3 + 0,372\Phi_4,$

$\Psi_2 = 0,602\Phi_1 + 0,372\Phi_2 - 0,372\Phi_3 - 0,602\Phi_4,$

$\Psi_3 = 0,602\Phi_1 - 0,372\Phi_2 - 0,372\Phi_3 + 0,602\Phi_4,$

$\Psi_4 = 0,372\Phi_1 - 0,602\Phi_2 + 0,602\Phi_3 - 0,372\Phi_4.$

Si l'equació secular (2.55) té arrels múltiples, cadascuna representarà un valor propi degenerat amb una degeneració igual al grau de multiplicitat de l'arrel, i li correspondrà un nombre de vectors propis linealment independents igual a la degeneració. En efecte, si, per exemple, $a_1 = a_2$ és una arrel doble de l'equació (2.56), hi haurà dues relacions de dependència lineal entre les files del determinant secular (que per a aquest valor d' a tindrà rang $m - 2$), per la qual cosa el sistema (2.53) junt amb la condició de normalització (2.57) no seran suficients per determinar un únic vector propi \mathbf{c} . De fet, hi haurà infinits vectors propis amb aquest valor propi (recordem el teorema 1, pàg. 45) i per seleccionar-ne un, \mathbf{c}_1 , haurem de fer una assignació arbitrària (compatible amb la condició de normalització) d'un dels coeficients c_{r1} . Es pot obtenir una segona solució \mathbf{c}_2 , independent de la primera, afegint al sistema d'equacions la condició d'ortogonalitat entre les funcions pròpies corresponents:

$$\langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle = \sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m c_{r1}^* c_{s2} S_{rs} = 0,$$

que, de passada, garanteix l'ortogonalitat de la base de vectors propis obtinguda.

La sistemàtica per a la resolució de l'equació de valors propis d'un operador \hat{A} a través de la seva representació matricial en una base es pot, doncs, resumir en els passos següents (fig. 2.7):

- elecció d'una base $\{\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_m\}$ de l'espai de Hilbert i càlcul de les matrius \mathbf{A} i \mathbf{S} ;
- càlcul dels valors propis $\{a_1, a_2, \dots, a_m\}$ com a arrels del determinant secular ($\det(\mathbf{A} - a\mathbf{S}) = 0$);
- càlcul dels coeficients $\{c_{1i}, c_{2i}, \dots, c_{mi}\}$ que determinen cada funció pròpia Ψ_i , resolent el sistema d'equacions $(\mathbf{A} - a_i\mathbf{S})\mathbf{c}_i = \mathbf{0}$ per a cada arrel a_i ,

juntament amb la condició de normalització $\sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m c_{ri}^* c_{si} S_{rs} = 1$. Si l'arrel a_i és múltiple, s'haurà de fer una assignació arbitrària (compatible amb la condició de normalització) d'un o més dels coeficients per determinar una de les funcions pròpies; les altres es determinaran afegint al sistema d'equacions les condicions d'ortogonalitat amb les solucions anteriors.

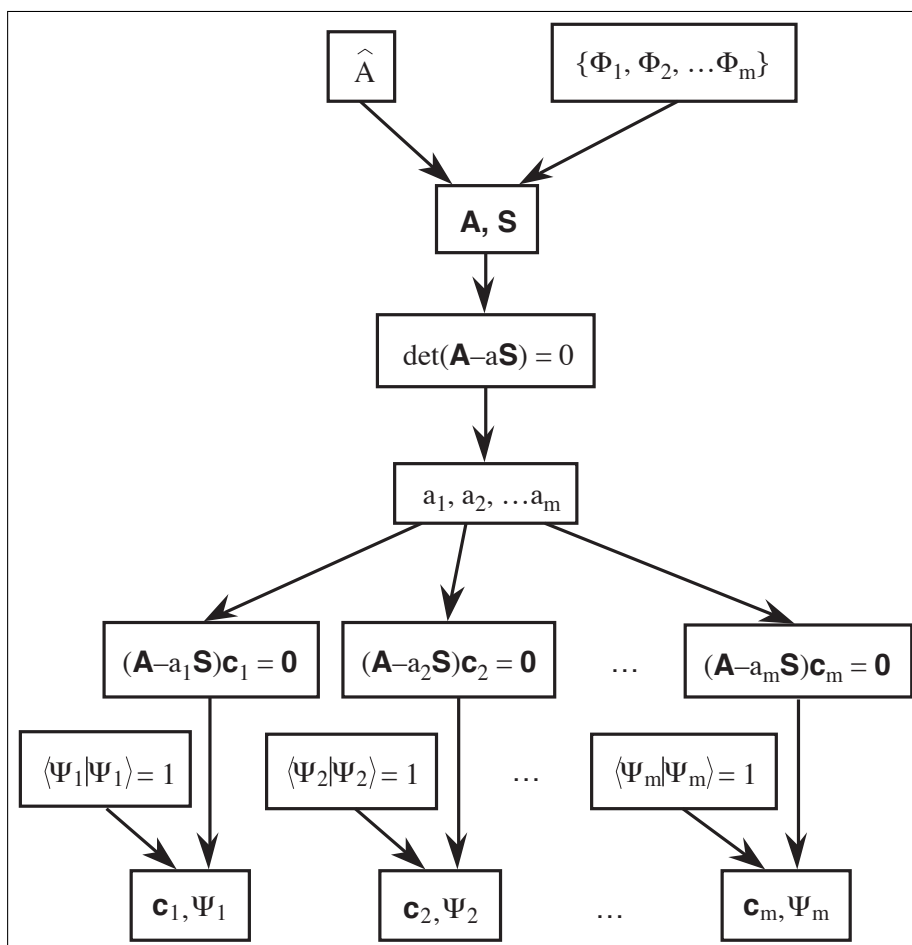


Figura 2.7: Esquema dels passos a seguir per resoldre en forma matricial l'equació de valors propis d'un operador \hat{A} en una base $\{\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_m\}$.

Exercici 2.23

La representació matricial d'un operador \hat{A} en una base ortonormal $\{\Phi_1, \Phi_2, \Phi_3, \Phi_4\}$ d'un espai de Hilbert de dimensió 4 és:

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

Calculeu els valors propis i un conjunt complet de funcions pròpies d' \hat{A} .

Resultats: $a_1 = 2, a_2 = a_3 = 0, a_4 = -2,$

$\Psi_1 = 0, 5\Phi_1 + 0, 5\Phi_2 + 0, 5\Phi_3 + 0, 5\Phi_4,$

$\Psi_2 = 0, 5\Phi_1 + 0, 5\Phi_2 - 0, 5\Phi_3 - 0, 5\Phi_4,$

$\Psi_3 = 0, 5\Phi_1 - 0, 5\Phi_2 - 0, 5\Phi_3 + 0, 5\Phi_4,$

$\Psi_4 = 0, 5\Phi_1 - 0, 5\Phi_2 + 0, 5\Phi_3 - 0, 5\Phi_4.$

(Ψ_2 i Ψ_3 constitueixen una de les possibles parelles de funcions amb valor propi 0, obtingudes assignant el valor 0,5 a un dels coeficients; una altra parella es pot obtenir, per exemple, assignant el valor 0 a un d'ells).

Si designem \mathbf{c}_i la matriu columna els elements de la qual són els coeficients $c_{1i}, c_{2i}, \dots, c_{mi}$ d'un vector propi corresponent al valor propi a_i , podem reescriure el sistema (2.53) o l'equació matricial equivalent (2.54) en la forma

$$(\mathbf{A} - a_i \mathbf{S}) \mathbf{c}_i = \mathbf{0}$$

o també,

$$\boxed{\mathbf{A} \mathbf{c}_i = a_i \mathbf{S} \mathbf{c}_i}. \quad (2.64)$$

En cas que la base sigui ortonormal (eq. 2.63), la matriu de solapaments serà igual a la matriu identitat \mathbf{I} , com ja hem esmentat, l'eq. (2.64) adopta la forma usual d'una equació de valors propis matricial:

$$\mathbf{A} \mathbf{c}_i = a_i \mathbf{c}_i.$$

La representació d'operadors mitjançant matrius no és una pràctica exclusiva de la mecànica quàntica. En l'apèndix K es mostra que una operació geomètrica, com ara la rotació d'un sòlid al voltant d'un eix, es pot representar mitjançant una matriu que es construeix de forma totalment paral·lela a les matrius que representen operadors quàntics. En general, donat un espai vectorial de dimensió m , la matriu \mathbf{O} d'elements O_{rs} que representa en una base $\{\vec{u}_1, \dots, \vec{u}_m\}$ un operador \hat{O} que actua sobre els vectors de l'espai, es defineix de la manera següent:

$$\hat{O}(\vec{u}_1 \dots \vec{u}_m) = (\vec{u}_1 \dots \vec{u}_m) \mathbf{O},$$

és a dir,

$$\hat{O}\vec{u}_1 = \sum_{r=1}^m \vec{u}_r O_{r1}, \quad \dots \quad \hat{O}\vec{u}_s = \sum_{r=1}^m \vec{u}_r O_{rs} \quad \dots \quad \hat{O}\vec{u}_m = \sum_{r=1}^m \vec{u}_r O_{rm}.$$

Si s’ha definit un producte escalar $\vec{V} \cdot \vec{W}$ entre vectors de l’espai, els elements d’ \mathbf{O} es poden calcular a partir de les relacions

$$\vec{u}_t \cdot \hat{O} \vec{u}_s = \sum_{r=1}^m \vec{u}_t \cdot \vec{u}_r O_{rs} = \sum_{r=1}^m S_{tr} O_{rs},$$

que, si la base és ortonormal, es redueixen a

$$\vec{u}_t \cdot \hat{O} \vec{u}_s = O_{ts},$$

equació totalment paral·lela a la que defineix els elements de la matriu \mathbf{A} (eq. 2.51). Si la base no és ortonormal, els elements de la matriu \mathbf{O} no podran calcular-se d’aquesta forma; no obstant això, en el present text seguirem denominant “matriu que representa l’operador \hat{A} ” a la definida mitjançant les eqs. (2.51), independentment del fet que sigui o no ortonormal la base utilitzada. Aquesta forma de procedir, que s’aparta de la pràctica usual en els textos de matemàtiques, es justifica per la importància que tenen en la química quàntica les matrius definides en la forma (2.51).

2.4.2 Completesa de les funcions pròpies d’un operador hermític

Una conseqüència immediata que es desprèn de la resolució matricial de l’equació de valors propis és que les funcions pròpies d’un operador hermític \hat{A} formen una base de l’espai de Hilbert. En efecte, si l’espai de Hilbert és de dimensió m , les matrius que representen els operadors seran de dimensions $m \times m$, l’equació secular (2.56) serà de grau m en a i tindrà m solucions reals (teorema 2, pàg. 46). Els vectors propis corresponents a solucions diferents seran ortogonals entre si (teorema 3, pàg. 47) i, si una arrel de l’equació secular té multiplicitat d , li correspondran d vectors propis linealment independents. Així doncs, el nombre de vectors propis d’ \hat{A} linealment independents coincidirà amb la dimensió de l’espai i, conseqüentment, aquests vectors formaran un *conjunt complet*, és a dir, una base de l’espai (vegeu l’apèndix C). D’acord amb això, el problema dels valors propis de l’operador \hat{A} expressat en forma matricial no és res més que la cerca d’un canvi de base que transformi una base qualsevol $\{\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_m\}$ de l’espai de Hilbert en una nova base $\{\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_m\}$ formada per funcions pròpies d’ \hat{A} :

$$\Psi_i = \sum_{s=1}^m c_{si} \Phi_s, \quad i = 1, 2, \dots, m. \quad (2.65)$$

Es diu també que la nova base *diagonalitza* l’operador \hat{A} o, més pròpiament, la representació matricial d’aquest operador (vegeu l’apèndix J).

El raonament anterior parteix del supòsit que l’espai de Hilbert és de dimensió finita, però sabem que molts observables tenen associats operadors amb conjunts il·limitats de funcions pròpies linealment independents (per exemple, \hat{p}_x o \hat{L}_z), de manera que els espais que aquests conjunts de funcions engendren seran de dimensió infinita. L’extensió del raonament anterior a espais de dimensió infinita requereix un marc matemàtic més general, i s’acceptarà sense cap demostració.

Teorema 5 Un conjunt format per totes les funcions pròpies linealment independents de l'operador quàntic associat a un observable d'un sistema és una base de l'espai de Hilbert que formen les funcions d'ona del sistema.

D'acord amb aquest teorema, una cop resolt el problema dels valors propis de l'operador associat a un observable A d'espectre discret:

$$\widehat{A}\Phi_i = a_i\Phi_i \quad i = 1, 2, \dots$$

podrem expressar qualsevol altra funció de l'espai com a combinació lineal de les funcions pròpies d' \widehat{A} :

$$\Psi = \sum_i c_i \Phi_i.$$

on hem designat les funcions pròpies amb la notació Φ_i per destacar el seu caràcter de base de l'espai de Hilbert.

Si triem un conjunt ortonormal de funcions pròpies —cosa que, d'acord amb el teorema 4 (pàg. 48), es pot fer sempre— podem obtenir una expressió molt senzilla per als coeficients del desenvolupament anterior multiplicant escalarment la funció Ψ per cada funció de la base:

$$\langle \Phi_k | \Psi \rangle = \langle \Phi_k | \sum_i c_i \Phi_i \rangle = \sum_i c_i \langle \Phi_k | \Phi_i \rangle = \sum_i c_i \delta_{ki} = c_k. \quad (2.66)$$

Aquesta expressió és totalment paral·lela a la que s'utilitza per calcular els components cartesianes d'un vector d' \mathcal{R}^3 :

$$\vec{u}_x \cdot \vec{V} = \vec{u}_x \cdot (V_x \vec{u}_x + V_y \vec{u}_y + V_z \vec{u}_z) = V_x \vec{u}_x \cdot \vec{u}_x + V_y \vec{u}_x \cdot \vec{u}_y + V_z \vec{u}_x \cdot \vec{u}_z = V_x.$$

encara que l'ordre dels factors del producte escalar és irrellevant en aquest cas però no en el primer. L'expressió corresponent per als coeficients d'una funció expressada en una base no ortonormal és més complicada, com s'aprecia en l'exercici 2.24.

La matriu que representa un operador en la base formada per les seves funcions pròpies és diagonal, ja que l'eq. (2.51) es redueix en aquest cas a

$$A_{rs} = \langle \Phi_r | \widehat{A} \Phi_s \rangle = \langle \Phi_r | a_s \Phi_s \rangle = a_s \langle \Phi_r | \Phi_s \rangle = a_s \delta_{rs}$$

De fet, el problema de trobar els valors propis d'una matriu és equivalent al de buscar el canvi de base que la transforma en una matriu diagonal (vegeu l'apèndix J), per la qual cosa se l'anomena també “*diagonalització de matrius*”.

Exercici 2.24

Donat el desenvolupament d'una funció Ψ d'un espai de Hilbert de dimensió m en una base discreta $\{\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_m\}$:

$$\Psi = \sum_{r=1}^m c_r \Phi_r,$$

comproveu que

a) els coeficients c_r estan relacionats amb els productes escalars $\langle \Phi_r | \Psi \rangle$ mitjançant les equacions

$$\langle \Phi_r | \Psi \rangle = \sum_{s=1}^m c_s S_{rs} \quad \text{amb} \quad S_{rs} = \langle \Phi_r | \Phi_s \rangle \quad \text{i} \quad r = 1, 2, \dots, m;$$

b) si la base és ortonormal, l'equació anterior es redueix a la (2.66):

$$c_r = \langle \Phi_r | \Psi \rangle \quad \text{amb} \quad r = 1, 2, \dots, m. \tag{2.67}$$

Si l'espectre σ de l'operador \hat{A} tingués una part discreta σ_d i una altra de contínua σ_c :

$$\hat{A}\Phi_a = a\Phi_a, \quad a \in \sigma_c,$$

hauríem d'afegir al sumatori respecte de les funcions pròpies de l'espectre discret una integral sobre les de l'espectre continu (que suposarem no degenerades¹¹):

$$\Psi = \sum_i c_i \Phi_i + \int_{\sigma_c} c(a) \Phi_a da,$$

on la integral s'estén als valors propis que pertanyen a σ_c .

☞ Per exemple, el desenvolupament d'una funció d'ona d'una partícula unidimensional en la base de funcions pròpies de l'operador moment, que només té espectre continu no degenerat ($\{\hbar k\}$ amb k real), adoptarà la forma:

$$\Psi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} c(k) e^{ikx} dk.$$

En canvi, tot l'espectre de l'operador energia total d'un oscil·lador harmònic unidimensional és discret i no degenerat (vegeu la secció 3.4), per la qual cosa qualsevol funció d'ona del sistema es podrà expressar com a combinació lineal de les funcions pròpies $\Phi_0(x), \Phi_1(x) \dots$ d'aquell operador:

$$\Psi(x) = \sum_{i=0}^{\infty} c_i \Phi_i(x).$$

¹¹Si hi hagués valors a degenerats, s'haurien d'afegir els sumatoris corresponents sobre les diferents funcions pròpies que corresponen a cada valor d' a .

Observem que la dimensió de l'espai de Hilbert que formen les funcions d'ona d'un sistema no té res a veure amb la dimensió de l'espai físic en el qual es mouen les seves partícules. Així, una partícula que només es pot moure en un espai unidimensional (un eix) té un espai de Hilbert de dimensió infinita, ja que és infinit el nombre de funcions del tipus e^{ikx} necessari per formar una base. No obstant això, emprarem de vegades espais de dimensió finita per il·lustrar geomètricament determinats aspectes de la teoria.

Quan vulguem destacar la degeneració dels valors propis d'un operador \hat{A} , identificarem les seves funcions pròpies mitjançant dos subíndexs, un (i) que identifiqui el valor propi (a_i) i un altre (j) que permeti distingir les funcions pròpies independents que corresponen a aquest valor propi ($\{\Phi_{i,1}, \dots, \Phi_{i,d_i}\}$), el nombre de les quals és la degeneració (d_i) del valor propi. Així, si el valor propi a_1 té degeneració $d_1 = 2$ tindrem

$$\hat{A}\Phi_{i,1} = a_i\Phi_{i,1} \quad \hat{A}\Phi_{i,2} = a_i\Phi_{i,2}$$

i, en general,

$$\hat{A}\Phi_{i,j} = a_i\Phi_{i,j}, \quad \text{amb } i = 1, 2, \dots \quad \text{i } j = 1, 2, \dots, d_i,$$

El desenvolupament d'una funció Ψ en la base $\{\Phi_{i,j}\}$ adoptarà la forma

$$\Psi = c_{1,1}\Phi_{1,1} + \dots + c_{1,d_1}\Phi_{1,d_1} + c_{2,1}\Phi_{2,1} + \dots = \sum_i \sum_{j=1}^{d_i} c_{i,j}\Phi_{i,j} \quad (2.68)$$

on el primer sumatori s'estén als diferents valors propis d' \hat{A} i el segon a les funcions pròpies independents que corresponen a cada valor propi. Si l'operador és hermític, les seves funcions pròpies es poden triar ortonormals, i el producte escalar entre dues d'elles s'anul·larà tret que coincideixin els seus índexs:

$$\langle \Phi_{i,j} | \Phi_{k,l} \rangle = \delta_{ik}\delta_{jl} \quad (2.69)$$

Llavors podrem calcular els coeficients $c_{i,j}$ fent servir l'eq. (2.66) que, en aquest cas, prendrà la forma següent:

$$c_{i,j} = \langle \Phi_{i,j} | \Psi \rangle. \quad (2.70)$$

☞ Per exemple, donat un operador \hat{A} que opera en un espai de Hilbert tridimensional i té dos valors propis, a_1 doblement degenerat i a_2 no degenerat:

$$\begin{aligned} \hat{A}\Phi_{1,1} &= a_1\Phi_{1,1} \\ \hat{A}\Phi_{1,2} &= a_1\Phi_{1,2} \\ \hat{A}\Phi_{2,1} &= a_2\Phi_{2,1}, \end{aligned} \quad (2.71)$$

podrem expressar qualsevol funció de l'espai en la forma

$$\Psi = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^{d_i} c_{i,j}\Phi_{i,j} = c_{1,1}\Phi_{1,1} + c_{1,2}\Phi_{1,2} + c_{2,1}\Phi_{2,1}. \quad (2.72)$$

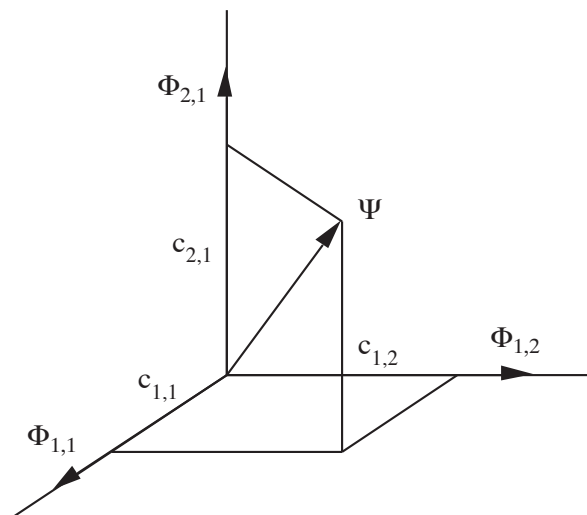


Figura 2.8: Representació d'una funció Ψ d'un espai de Hilbert tridimensional real en una base de funcions pròpies d'un operador \hat{A} .

Si restringim l'espai de Hilbert a funcions reals, podem representar-les com a vectors de l'espai euclidià \mathcal{R}^3 (fig. 2.8), la qual cosa ens serà d'utilitat per interpretar geomètricament els aspectes matemàtics dels postulats tercer i quart.

2.5 Tercer postulat

Resultats de les mesures. Els únics valors que es poden obtenir com a resultat de la mesura d'un observable són els valors propis de l'operador quàntic associat a l'observable. La probabilitat que en mesurar l'observable A en un sistema descrit per la funció d'ona Ψ s'obtingui el valor propi a_i de l'espectre discret d' \hat{A} és

$$P_{\Psi}(A \rightarrow a_i) = \sum_{j=1}^{d_i} |\langle \Phi_{i,j} | \Psi \rangle|^2, \quad (2.73)$$

on $\{\Phi_{i,1}, \dots, \Phi_{i,d_i}\}$ és un conjunt ortonormal de funcions pròpies d' \hat{A} amb valor propi a_i i d_i és la degeneració d'aquest valor propi.

La primera part d'aquest postulat assigna un paper destacat als valors propis de l'operador associat a un observable: són els únics valors que es poden obtenir en mesurar l'observable. Aquest significat físic dels valors propis justifica l'exigència

d’hermiticitat feta en el segon postulat per a aquests operadors, ja que garanteix que els valors propis corresponents siguin reals (teorema 2, pàg. 46), com ha de correspondre als resultats de qualsevol mesurament.

☞ Considerem alguns exemples coneguts. L’observable p_x d’una partícula té un espectre continu que abasta tota la recta real, de manera que el tercer postulat no imposa cap restricció sobre els resultats que es poden obtenir en mesurar aquesta magnitud: podrà obtenir-se qualsevol valor real, igual que en el context clàssic. En canvi, l’observable L_z (o qualsevol altre component cartesià del moment angular) té un espectre discret $\{m\hbar\}_{m \in \mathbb{Z}}$, de manera que la mesura d’un component del moment angular d’una partícula no podrà produir qualsevol resultat real: es podran obtenir només els valors $0, \pm\hbar, \pm 2\hbar, \dots$, però no valors com $\hbar/2$ o $-\pi\hbar$. Això està en clara contraposició amb la mecànica clàssica, en la qual els components del moment angular poden prendre qualsevol valor real.

Dels observables que, com L_z , tenen associats operadors quàntics amb espectre discret, en direm que estan *quantitzats*.

La segona part del postulat ens proporciona una fórmula per determinar, a partir de la funció d’ona que descriu l’estat del sistema, la probabilitat d’obtenir cadascun dels diferents valors propis de qualsevol observable en mesurar-lo. Aquesta fórmula posa de manifest el caràcter *indeterminista* de la mecànica quàntica: encara que disposem de la màxima informació que es pot tenir sobre l’estat d’un sistema físic, és a dir, encara que coneguem la seva funció d’ona, no serà possible, en general, predir el resultat que s’obindrà quan es mesuri una de les seves propietats; únicament podrem anticipar les probabilitats que s’obtingui cadascun dels resultats possibles, és a dir, cada valor propi de l’operador corresponent. Aquest és un dels aspectes en què la mecànica quàntica s’aparta més de la concepció clàssica de la naturalesa: l’exactitud amb la qual podem predir qualsevol propietat d’un sistema clàssic només està limitada per la precisió amb què coneguem les condicions inicials, la qual se suposa millorable indefinidament; es tracta, per tant, d’una teoria determinista. La mecànica quàntica, en canvi, no permet aquest grau de determinació, i això es considera una limitació intrínseca dels propis sistemes, és a dir, independent dels dispositius experimentals emprats per mesurar les seves propietats. Fixat un estat, hi haurà propietats que no estaran ben definides, en el sentit que no serà possible saber *a priori* el valor que prendran si les mesurem.

Considerem un problema clàssic que presenta clares analogies amb la mesura d’un observable quàntic quantitzat. En llançar un dau, només podem obtenir un conjunt discret de valors: $\{1, 2, 3, 4, 5, 6\}$; a més, si el llancem més d’un cop de la mateixa manera, obtenim, en general, resultats diferents, de forma que no podem predir el resultat que s’obindrà en cada tirada. La principal diferència amb el problema quàntic es troba en el fet que per molt que procurem llançar el dau cada cop de la mateixa manera, les tirades no seran mai idèntiques entre si, cosa que, traduïda al llenguatge quàntic, equival a dir que la funció d’ona del sistema no és

exactament la mateixa en cada mesura.

Exercici 2.25

El valor propi menor, E_1 , de l'operador energia interna total d'un àtom d'hidrogen és no degenerat i la funció pròpia normalitzada que li correspon és, en coordenades polars esfèriques centrades al nucli,

$$\Phi_{1s}(r, \theta, \varphi) = \sqrt{\frac{1}{\pi a^3}} e^{-r/a},$$

on a és una constant real positiva. Calculeu la probabilitat d'obtenir el valor E_1 en mesurar l'energia total en un estat descrit per la funció d'ona normalitzada

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = \sqrt{\frac{1}{315\pi a^9}} r^3 e^{-r/a}$$

i indiqueu si està ben determinada l'energia de l'electró en l'estat Ψ .

Suggeriment: Consulteu, si us cal, l'apèndix B per resoldre la integral en coordenades esfèriques.

Resultats: 5/28; no.

Si disposem de l'expressió de la funció d'ona en una base ortonormal de funcions pròpies de l'operador \hat{A} , l'espectre del qual suposarem que és discret (eq. 2.70):

$$\Psi = \sum_i \sum_{j=1}^{d_i} c_{i,j} \Phi_{i,j},$$

podem utilitzar l'eq. (2.70) per obtenir una expressió més compacta del postulat:

$$P_\Psi(A \rightarrow a_i) = \sum_{j=1}^{d_i} |c_{i,j}|^2, \tag{2.74}$$

que, en el cas de valors propis no degenerats ($d_i = 1$), es redueix a:

$$P_\Psi(A \rightarrow a_i) = |c_{i,1}|^2.$$

☞ Per exemple, si un oscil·lador harmònic es troba en l'estat descrit per la funció d'ona normalitzada

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{3}} \Phi_0 + \frac{1}{\sqrt{3}} \Phi_2 + \frac{1}{\sqrt{3}} \Phi_3,$$

on les funcions Φ_n representen estats propis de l'operador energia total amb valors propis E_n diferents ($n \geq 0$), la probabilitat d'obtenir cada un dels valors E_0 , E_2 i E_3 en mesurar l'energia total serà $(1/\sqrt{3})^2 = 1/3$, i la probabilitat d'obtenir qualsevol altre valor (E_1 o E_n amb $n > 3$) serà nul·la.

Exercici 2.26

Suposem que un àtom d’hidrogen es troba en l’estat intern descrit per la funció d’ona

$$\Psi = \frac{1}{2}\Phi_{1,1} + \frac{1}{2}\Phi_{2,1} + \frac{1}{\sqrt{6}}\Phi_{2,2} + \frac{1}{\sqrt{6}}\Phi_{2,4} - \frac{1}{\sqrt{6}}\Phi_{3,1},$$

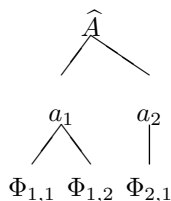
on les funcions $\Phi_{n,j}$ són ortonormals i pròpies de l’operador energia total amb valors propis $E_n = -\text{constant}/n^2$.

- a) Comproveu que la funció Ψ està normalitzada.
- b) Calculeu la probabilitat d’obtenir cada valor propi $E_1, E_2, E_3, E_4, \dots$ en mesurar l’energia total de l’electró en l’estat Ψ .

Resultats: 1/4; 7/12; 1/6; 0; ...

Les expressions (2.73) o (2.74) admeten una interpretació geomètrica senzilla en l’espai de Hilbert del sistema: la probabilitat d’obtenir el resultat a_i en mesurar A és el quadrat del mòdul de la projecció de la funció d’ona sobre el subespai propi d’ \hat{A} amb valor propi a_i .

☞ Aquesta interpretació es pot visualitzar fàcilment si es considera un sistema amb un espai de Hilbert real i de dimensió tres i un observable A que tingui dos valors propis: un doblement degenerat (a_1) i un altre no degenerat (a_2), com a l’exemple presentat al final de la secció anterior (eqs. 2.71). Si escollim una base ortonormal de funcions pròpies d’ \hat{A} :



podrem expressar qualsevol funció normalitzada Ψ de l’espai de Hilbert com a combinació lineal d’aquelles funcions (eq. 2.72) i representar-la mitjançant un vector unitari d’ \mathcal{R}^3 (fig. 2.9). La probabilitat d’obtenir el valor a_2 quan mesurem A en l’estat Ψ serà el quadrat del mòdul de la projecció d’aquest vector sobre l’eix vertical, que és el subespai propi de valor propi a_2 (\mathcal{H}_{a_2}):

$$P(A \rightarrow a_2) = |\langle \Phi_{2,1} | \Psi \rangle|^2 = c_{2,1}^2.$$

Així mateix, la probabilitat d’obtenir a_1 serà el quadrat del mòdul de la projecció de Ψ sobre el pla horitzontal, que és el subespai propi del valor propi a_1 (\mathcal{H}_{a_1}); aquest quadrat és, a la vegada, la suma dels quadrats de les projeccions sobre els eixos que contenen els vectors unitaris $\Phi_{1,1}$ i $\Phi_{1,2}$:

$$P(A \rightarrow a_1) = |\langle \Phi_{1,1} | \Psi \rangle|^2 + |\langle \Phi_{1,2} | \Psi \rangle|^2 = c_{1,1}^2 + c_{1,2}^2.$$

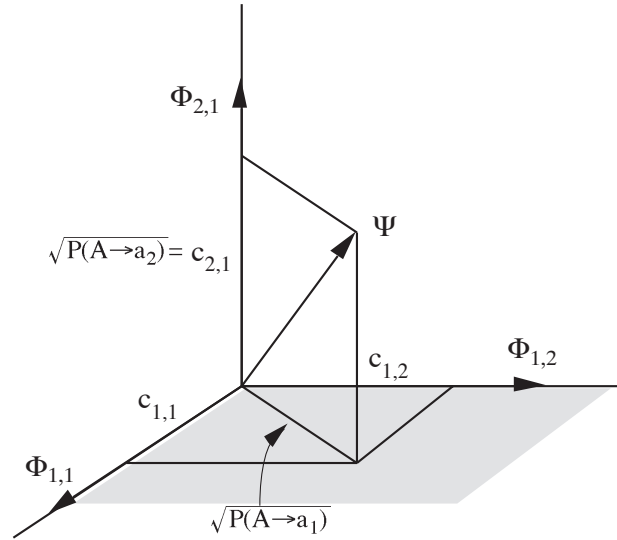


Figura 2.9: Les projeccions de la funció d'ona Ψ sobre els subespais propis d' \hat{A} amb valors propis a_1 (pla horitzontal) i a_2 (eix vertical) determinen les probabilitats d'obtenir aquests valors en mesurar A .

En cas que el vector Ψ fos propi de l'operador \hat{A} , una de les projeccions anteriors tindria mòdul 1 i l'altra mòdul 0, de manera que el resultat d'una mesura d' A estaria predeterminat amb certesa absoluta. En efecte, si el vector Ψ té direcció vertical, coincidirà amb la seva projecció sobre \mathcal{H}_{a_2} i serà ortogonal a \mathcal{H}_{a_1} , de manera que $P(A \rightarrow a_2) = 1$ i $P(A \rightarrow a_1) = 0$; anàlogament, si el vector Ψ està contingut al pla horitzontal, coincidirà amb la seva projecció sobre \mathcal{H}_{a_1} i serà ortogonal a \mathcal{H}_{a_2} , de manera que $P(A \rightarrow a_1) = 1$ i $P(A \rightarrow a_2) = 0$.

Generalitzant el resultat anterior, si la funció d'ona que descriu l'estat del sistema és pròpia de l'observable a mesurar, tindrem la certesa que s'obtindrà el valor propi corresponent com a resultat d'una mesura de l'observable, i viceversa:

$$P_{\Psi_i}(A \rightarrow a_i) = 1 \iff \hat{A}\Psi_i = a_i\Psi_i. \quad (2.75)$$

En tal cas, direm que l'observable en qüestió *està ben determinat* en l'estat considerat. Recíprocament, si la funció d'ona no és pròpia de l'observable a mesurar, no és possible predir amb exactitud el resultat del mesurament i direm que l'observable *no està ben determinat* en l'estat descrit per aquella funció.

Tornant a l'analogia del dau, podríem imaginar un de trucat que sempre donés el mateix resultat en llançar-lo (per exemple, podria tractar-se d'un dau buit amb una cara molt més pesada que les altres). En tal cas, el resultat de la tirada estaria

predeterminat, és a dir, el dau estaria en un estat en què l'observable “resultat de la tirada” estaria ben determinat.

Exercici 2.27

Tenint en compte l'enunciat de l'exercici 2.21 (pàg. 46), indiqueu quins valors es poden obtenir en mesurar el component z del moment angular de l'electró d'un àtom d'hidrogen en l'estat descrit per la funció d'ona Ψ_{2p_x} i calculeu les probabilitats d'obtenir cadascun d'ells. Indiqueu si està ben determinat l'observable “component z del moment angular de l'electró” a l'estat Ψ_{2p_x} .

Resultats: \hbar i $-\hbar$; $1/2$ i $1/2$; no.

Una conseqüència immediata del tercer postulat és que *dues funcions d'ona normalitzades que difereixin en un factor multiplicatiu de mòdul unitat $e^{i\alpha}$ (una fase) representen el mateix estat físic*, ja que condueixen a les mateixes distribucions de probabilitat per a la mesura de qualsevol observable. En efecte, la probabilitat de trobar el valor propi a_i en mesurar A en l'estat descrit per la funció d'ona $e^{i\alpha}\Psi$ és

$$\begin{aligned} P_{e^{i\alpha}\Psi}(A \rightarrow a_i) &= \sum_{j=1}^{d_i} |\langle \Phi_{i,j} | e^{i\alpha}\Psi_t \rangle|^2 = \sum_{j=1}^{d_i} |e^{i\alpha} \langle \Phi_{i,j} | \Psi_t \rangle|^2 \\ &= \sum_{j=1}^{d_i} |e^{i\alpha}|^2 |\langle \Phi_{i,j} | \Psi_t \rangle|^2 = \sum_{j=1}^{d_i} |\langle \Phi_{i,j} | \Psi_t \rangle|^2 \\ &= P_{\Psi}(A \rightarrow a_i). \end{aligned} \tag{2.76}$$

Així doncs, la funció d'ona que representa l'estat d'un sistema no està determinada unívocament.

Per als valors d'un *espectre continu*, la formulació del tercer postulat és similar a l'enunciat que hem presentat, amb la diferència que s'han de substituir les probabilitats per *densitats de probabilitat*. La necessitat d'aquesta substitució s'entendrà fàcilment tornant al símil de les distribucions de massa. Un conjunt de partícules puntuals és una distribució discreta de massa: la massa continguda a un punt de l'espai és zero tret que es consideri precisament un punt que estigui ocupat per una de les partícules, cas en el qual la massa serà igual a la d'aquesta partícula. En canvi, en una distribució contínua de massa no té sentit parlar de la massa d'un punt (que seria sempre zero), però sí que en té parlar de la massa continguda en un petit entorn del punt, que dividida per el volum de l'entorn és la densitat de massa. El mateix passa amb els observables mecanicoquàntics: té sentit parlar de la probabilitat de trobar el valor \hbar quan mesurem L_z , però no en té parlar de la probabilitat de trobar el número π en mesurar una longitud o la de trobar el valor exacte 3 quan mesurem un moment lineal. En aquests casos podem definir una densitat de probabilitat com la probabilitat per unitat de la magnitud mesurada; així, la densitat de probabilitat d'obtenir el valor 3 quan mesurem el component p_x d'una partícula representarà la probabilitat d'obtenir un resultat en un petit entorn al voltant del valor 3 dividida per la longitud (en unitats de moment) d'aquest entorn (fig. 2.10).

En la secció 2.2 ja hem introduït la densitat de probabilitat associada a l'observable posició, que, sens dubte, és l'observable d'espectre continu més important en la química quàntica. D'ara endavant es sobreentendrà que ens referim a la posició sempre que parlem de “densitat de probabilitat” sense especificar l'observable. La impossibilitat de determinar exactament una propietat que pren un conjunt

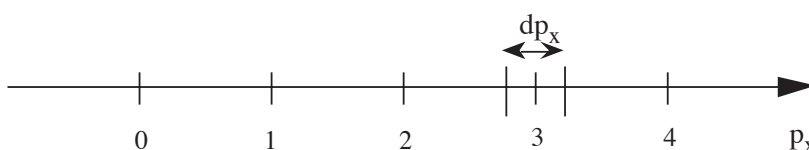


Figura 2.10: Un diferencial de moment centrat en el valor 3.

continu de valors no és un problema exclusiu de la mecànica quàntica: en la mecànica clàssica podem afirmar que un sistema té exactament tres partícules, però no que la velocitat d'una d'elles sigui exactament $3m/s$. La diferència entre el formalisme clàssic i el quàntic es troba en el fet que moltes propietats que poden prendre qualsevol valor real en el primer es troben restringides a un conjunt discret de valors en el segon, com succeeix, per exemple, amb el component z del moment angular o amb l'energia total de molts sistemes. Aquesta peculiaritat és el que donà el seu nom a la mecànica quàntica. Per descomptat, no hi ha cap contradicció entre l'enfoc clàssic i el quàntic, ja que el primer només es pot aplicar a sistemes prou grans com per que passi desapercibuda la discretització de les propietats que es consideren contínues tot i estar quantitzades d'acord amb el segon (vegeu la fig. 1.2, pàg. 6).

L'extensió de l'eq. (2.73) a observables d'espectre continu supera el nivell d'aquest text,¹² i acceptarem sense justificar-ho que la seva aplicació a l'observable posició condueix al significat de $|\Psi|^2$ que vam anticipar a la secció 2.2.

¹²El lector interessat pot consultar la referència [Cohen] capítol III, §B.3.b.β.

2.6 Quart postulat

Col·lapse de la funció d’ona. Quan s’efectua una mesura ideal de l’observable A en l’instant t en un sistema descrit per la funció d’ona Ψ_t i s’obté el valor propi a_i de l’espectre discret d’ \hat{A} , l’estat del sistema canvia al descrit per la funció d’ona

$$\Psi_{t+} = N \sum_{j=1}^{d_i} \langle \Phi_{i,j} | \Psi_t \rangle \Phi_{i,j}, \quad (2.77)$$

on $\{\Phi_{i,1}, \dots, \Phi_{i,d_i}\}$ és un conjunt ortonormal de funcions pròpies d’ \hat{A} amb valor propi a_i , d_i és la degeneració d’aquest valor propi i N és la constant de normalització:

$$N = \frac{1}{\sqrt{\sum_{j=1}^{d_i} |\langle \Phi_{i,j} | \Psi_t \rangle|^2}}.$$

Si s’expressa Ψ_t en una base ortonormal de funcions pròpies d’ \hat{A} (eq. 2.68)

$$\Psi_t = \sum_i^{vp} \sum_{j=1}^{d_i} c_{i,j} \Phi_{i,j}, \quad (2.78)$$

s’obté una expressió més compacta per a Ψ_{t+} (vegeu l’eq. 2.70):

$$\Psi_{t+} = N \sum_{j=1}^{d_i} c_{i,j} \Phi_{i,j}, \quad \text{amb} \quad N = \frac{1}{\sqrt{\sum_{j=1}^{d_i} |c_{i,j}|^2}},$$

que reflecteix clarament el significat matemàtic de l’efecte de la mesura: el pas de Ψ_t a Ψ_{t+} consisteix a eliminar del desenvolupament (2.78) tots els components que no corresponguin a funcions pròpies d’ \hat{A} amb valor propi a_i , és a dir, a *projectar* Ψ_t sobre el subespai propi que correspon al valor propi obtingut en la mesura, renormalitzant la projecció resultant perquè compleixi el primer postulat. Així doncs, la nova funció Ψ_{t+} serà pròpia d’ \hat{A} amb valor propi a_i (vegeu el teorema 1, pàg. 45):

$$\hat{A}\Psi_{t+} = a_i\Psi_{t+}, \quad (2.79)$$

independentment de quin fos l’estat Ψ_t abans que es fes la mesura.

☞ Tal com ja hem fet amb el postulat anterior, aplicarem el quart postulat a un sistema amb un espai de Hilbert real de dimensió tres i a un observable A amb un valor propi a_1 doblement degenerat i un altre a_2 de no degenerat. La funció d’ona que descriu l’estat del sistema en un instant t es podrà expressar en una base ortonormal de funcions pròpies d’ \hat{A} (eq. 2.72):

$$\Psi_t = c_{1,1}\Phi_{1,1} + c_{1,2}\Phi_{1,2} + c_{2,1}\Phi_{2,1}.$$

on suposarem que els coeficients són reals. Si mesurem A en l'instant t i obtenim el resultat a_1 , la funció d'ona just després de la mesura serà la projecció normalitzada de Ψ_t sobre el pla horitzontal (fig. 2.11)

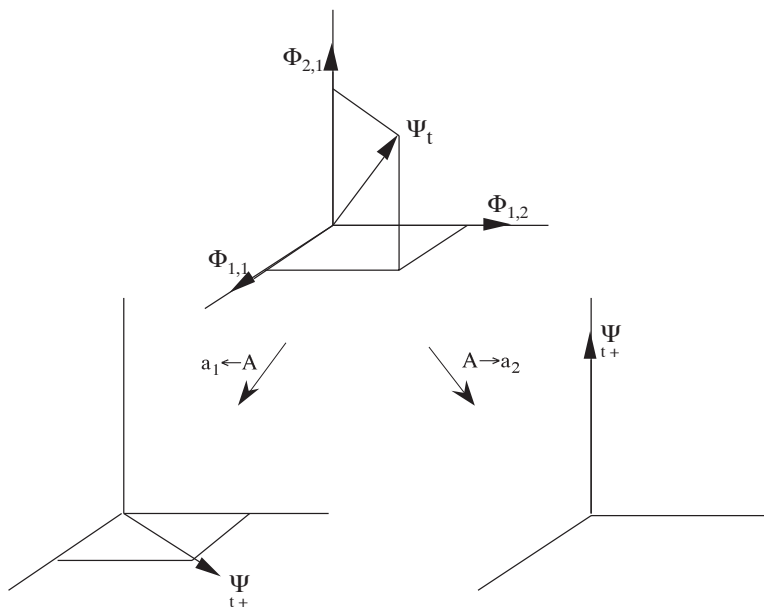


Figura 2.11: Efecte de la mesura d'un observable A sobre l'estat Ψ_t d'un sistema segons s'hagi obtingut el valor a_1 o a_2 .

$$\Psi_{t+} = N(c_{1,1}\Phi_{1,1} + c_{1,2}\Phi_{1,2}), \quad (2.80)$$

on N és la constant de normalització

$$N = \frac{1}{\sqrt{c_{1,1}^2 + c_{1,2}^2}},$$

i, si el resultat hagués estat el valor a_2 , el sistema quedaria en l'estat descrit per la funció que resulta de projectar Ψ_t sobre l'eix vertical (fig. 2.11):

$$\Psi_{t+} = \frac{1}{|c_{2,1}|}c_{2,1}\Phi_{2,1}.$$

Com que $c_{2,1} = \pm |c_{2,1}|$, la nova funció d'ona només pot diferir de $\Phi_{2,1}$ en un canvi de signe:

$$\Psi_{t+} = \pm\Phi_{2,1} \quad (2.81)$$

i, per tant, descriu el mateix estat físic que aquesta (vegeu l'eq. 2.76).

☞ Per exemple, si un oscil·lador harmònic està a l’instant t en l’estat descrit per la funció d’ona normalitzada

$$\Psi_t = \frac{2}{\sqrt{7}}\Phi_0 + \frac{1}{\sqrt{7}}\Phi_2 + \frac{1}{\sqrt{7}}\Phi_4 + \frac{1}{\sqrt{7}}\Phi_6, \quad (2.82)$$

on Φ_n és un estat propi de l’operador energia total amb valor propi E_n ($n \geq 0$), una mesura de l’energia total que hagi donat com a resultat E_0 deixarà el sistema en l’estat Φ_0 , una mesura de l’energia total que hagi donat com a resultat E_2 deixarà el sistema en l’estat Φ_2 , etc.

Exercici 2.28

Donat un àtom d’hidrogen que es troba en un estat intern descrit per la funció Ψ_t indicada a l’exercici 2.26 (pàg. 64), escriviu la funció d’ona que descriurà l’estat del sistema immediatament després de mesurar l’energia total a l’instant t si el resultat de la mesura ha estat: a) E_1 , b) E_2 , c) E_3 .

Resultats: a) $\Phi_{1,1}$; b) $\sqrt{3/7}\Phi_{2,1} + \sqrt{2/7}\Phi_{2,2} + \sqrt{2/7}\Phi_{2,4}$; c) $-\Phi_{3,1}$.

Des d’un punt de vista físic, el canvi bruscat o *col·lapse* que pateix l’estat del sistema quan es mesura un observable A té una interpretació molt senzilla: com que l’estat passa a ser propi d’ \hat{A} (eq. 2.79), *aquest observable quedarà ben determinat després de la mesura* (eq. 2.75), independentment de quin fos l’estat immediatament anterior. Així doncs, si efectuéssim una nova mesura de l’observable tot just després de la primera, obtindríem, amb tota seguretat, el mateix resultat que en aquesta. Encara que aquesta *repetibilitat* de les mesures sembli una trivialitat, té una conseqüència important: per molt sofisticat que sigui el mètode de mesura emprat, el mesurament produeix un canvi inevitable en l’estat del sistema (tret que aquest ja fos propi de l’observable mesurat). A més, d’acord amb el tercer postulat, l’estat resultant del canvi és *impredictible*, ja que només podem predir les probabilitats que s’obtingui un o altre valor de la mesura, és a dir, que el col·lapse condueixi a una o altra funció pròpia.

Per il·lustrar el col·lapse mitjançant l’analogia del dau, podríem imaginar un dau buit, emplenat d’una pols densa, uniforme i enganxosa que, amb l’impacte del dau sobre la taula, quedés compactada, formant una pesada làmina adherida a la cara inferior (fig. 2.12). El dau quedaria trucat després de la tirada de manera que, si tornéssim a llançar-lo, obtindríem amb seguretat el mateix resultat que el primer cop. Aquesta primera mesura hauria alterat l’estat del dau de manera impredictible, ja que no podem preveure la cara que s’hi obtindrà.

Quan el resultat de mesurar A és un valor no degenerat, la repetibilitat de la mesura exigeix que el sistema quedi en l’únic estat propi que té aquell valor propi, però, si s’obté un valor a_i degenerat, qualsevol funció del subespai propi corresponent garantiria aquella repetibilitat. Doncs bé, el caràcter *ideal* de la mesura exigeix que aquesta alteri el mínim possible l’estat del sistema. L’estat Ψ_{t+} que més s’assembla a Ψ_t és, precisament, la projecció d’aquesta funció sobre

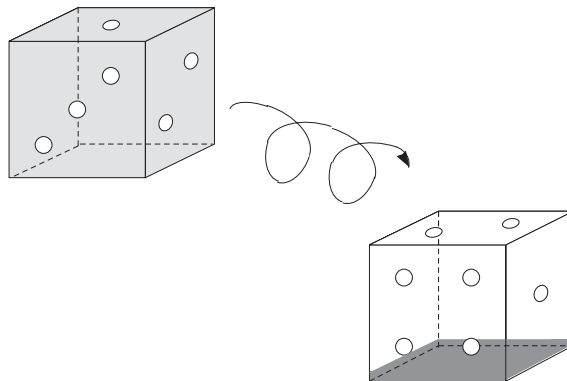


Figura 2.12: Col· lapse produït en caure un dau ple d’una pols enganxosa.

el subespai propi amb valor propi a_i .¹³ D’aquesta manera, es pot considerar el quart postulat com una definició de mesura ideal. És evident que hi haurà sistemes de mesura no ideals que produiran alteracions en el sistema més importants que l’expressada per l’eq. (2.77) i l’efecte de les quals no es pot sintetitzar en un enunciat general.

☞ Considerem un exemple: per mesurar les coordenades de posició d’una partícula sobre un pla perpendicular a la direcció de la seva velocitat, podem registrar el seu impacte sobre una pantalla detectora. Això alterarà profundament l’estat de la partícula, que, probablement, quedarà absorbida per la pantalla (fig. 2.13). Alternativament, podríem efectuar un petit orifici en la pantalla de manera que, si la partícula travessa l’orifici, quedarà en un estat en què les coordenades buscades estaran determinades amb una precisió que dependrà de les dimensions de l’orifici (fig. 2.13). Aquest procediment de mesura serà ideal, cosa que no podem afirmar del primer. A la secció 4.3 descriurem un dispositiu que permet efectuar mesures ideals de components del moment angular i, al capítol 7, veurem que les tècniques espectroscòpiques permeten determinar canvis energètics produïts en les molècules que componen una mostra macroscòpica.

El quart postulat posa de manifest una nova diferència entre la mecànica quàntica i la clàssica, en la qual es suposa que podem mesurar qualsevol observable sense alterar de manera significativa l’estat del sistema. L’origen d’aquesta diferència està en la mida dels sistemes als quals s’apliquen un i altre formalisme. Considerem una pilota de tennis com a exemple de sistema macroscòpic. És fàcil idear sistemes per mesurar la seva posició en funció del temps, és a dir, la seva trajectòria, sense pertorbar-la. Per exemple, podríem filmar-la i, posteriorment,

¹³Es pot demostrar que l’operació de projecció no afecta les distribucions de probabilitat dels observables compatibles (en el sentit que es veurà a la secció 3.8) amb el que es mesura.

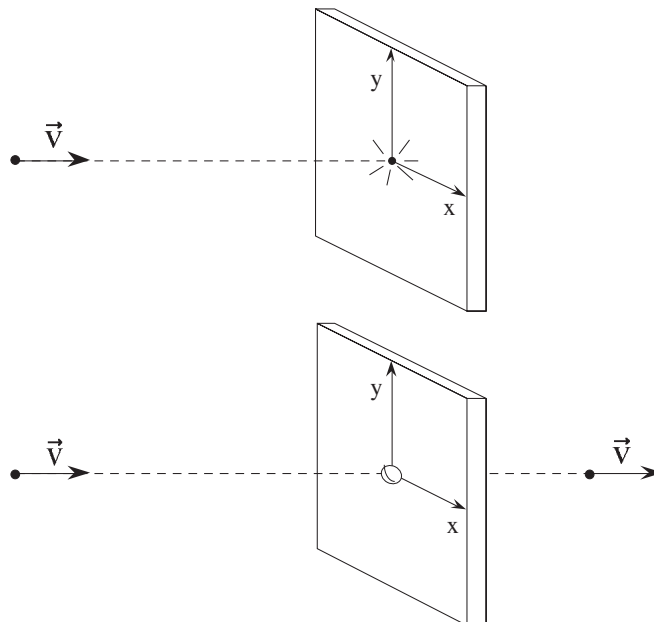


Figura 2.13: Mesures no ideal i ideal de la posició d’una partícula sobre el pla xy .

mesurar la posició de la pilota en cada fotograma. Aquest sistema exigeix que s’il·lumini suficientment la pilota, cosa que implica una certa pertorbació per part de les partícules de llum (fotons) que col·lisionen amb ella, però l’efecte d’aquestes col·lisions és d’un ordre de magnitud molt inferior a la precisió del sistema de mesura i pot negligir-se. Aquest tipus d’efecte deixa de ser negligible si apliquem el mateix procediment de mesura a sistemes suficientment petits: les col·lisions dels fotons de la llum visible amb els electrons pertorben significativament les trajectòries d’aquests, com es posà de manifest experimentalment en descobrir-se l’efecte Compton (vegeu l’apartat 1.2.3). Podria pensar-se en la utilització de fotons de baixa freqüència, que tenen una energia (eq. 1.2) i un moment (eq. 1.3) petits i pertorben poc els estats electrònics, però com menor sigui la freqüència, més gran serà la longitud d’ona i menys poder de resolució del sistema d’il·luminació, és a dir, menor precisió en la mesura de la posició. Inversament, els fotons d’alta freqüència permetrien una major resolució en la imatge, però produirien una pertorbació major a l’estat de l’electró. Es podria pensar en la possibilitat de dissenyar un sistema de mesura més “fi” que no presentés les limitacions anteriors; no obstant això, l’anàlisi detallada del procés de mesura conduiria sempre a conclusions similars, ja que és inevitable interaccionar amb el sistema per obtenir-ne informació. Així doncs, la pertorbació dels sistemes per efecte de les mesures no és una limitació dels dispositius actuals de mesura, sinó quelcom inherent a la natura.

Quan s’obté un valor no degenerat a en la mesura d’un observable A , l’estat Ψ_{t+} en què queda el sistema no depèn de l’estat Ψ_t anterior a la mesura, ja que la projecció normalitzada sobre un subespai unidimensional està unívocament determinada (tret d’una fase irrelevant). Així, en l’espai de Hilbert tridimensional representat a la fig. 2.11 la mesura d’ A amb resultat a_2 condueix a l’estat $\Phi_{2,1}$ (eq. 2.81) independentment dels coeficients $c_{i,j}$ que definien la funció d’ona Ψ_t prèvia a la mesura. Anàlogament, la mesura de l’energia d’un àtom d’hidrogen amb resultat no degenerat E_1 (exercici 2.28) condueix necessàriament a l’estat $\Phi_{1,1}$. Dit d’una altra manera, una mesura que hagi produït un resultat no degenerat *permet saber en quin estat ha quedat el sistema encara que no es conegui l’estat anterior a la mesura*. Això suggereix un procediment per *preparar* sistemes en un estat quàntic, és a dir, amb una funció d’ona determinada: n’hi haurà prou amb buscar un observable la funció d’ona del qual sigui pròpia amb valor propi no degenerat i mesurar-lo en diferents sistemes iguals, tot seleccionant aquells en els quals s’hagi obtingut aquell valor propi.

☞ Per exemple, mesurant l’energia interna dels àtoms d’hidrogen d’un feix i seleccionant aquells per als quals s’ha obtingut el valor propi més petit, disposarem d’un conjunt d’àtoms amb funció d’ona coneguda, ja que, com veurem a la secció 4.1, aquell valor propi és no degenerat.

El procediment anterior no serviria per preparar sistemes en un estat propi de l’observable mesurat amb valor propi degenerat, ja que l’estat resultant de la mesura dependria del que tenia el sistema abans de realitzar-la.

☞ Així, en l’espai de Hilbert tridimensional anteriorment considerat (fig. 2.11), l’estat del sistema després d’obtenir el valor a_1 com a resultat de la mesura d’ A (eq. 2.80) depèn dels coeficients $c_{1,1}$ i $c_{1,2}$ i, per tant, de la funció d’ona Ψ_t anterior a la mesura. Això es pot resoldre efectuant mesuraments addicionals d’altres observables, com veurem a la secció 3.8.

L’extensió del quart postulat a casos en els quals la mesura d’un observable produeix resultats en una zona contínua del seu espectre excedeix el nivell del text present i no serà discutida.¹⁴

Exercici 2.29

Tenint en compte que les degeneracions de les energies internes totals E_n d’un àtom d’hidrogen són $d_n = n^2$ (vegeu la secció 4.1), indiqueu en quins dels casos considerats a l’exercici 2.28 (pàg. 70) l’estat en què queda el sistema és independent de l’estat inicial.

Resultats: a) i c).

¹⁴El lector interessat pot consultar la referència [Cohen] capítol III, §E.2.d.β

2.7 Valor esperat i indeterminació d'un observable

Pel que fa al tercer postulat, hem vist que la funció d'ona que descriu l'estat d'un sistema no determina els valors de totes les seves propietats, tot proporcionant únicament distribucions de probabilitat dels resultats que es poden obtenir en mesurar-les. Aquestes distribucions de probabilitat són de gran utilitat, perquè permeten suplir la indeterminació dels observables amb informació estadística sobre aquests, com ara l'ordre de magnitud dels valors més probables, els valors mitjos per a moltes mesures realitzades en les mateixes condicions, les dispersions al voltant de la mitjana dels resultats de les diferents mesures, etc.

El problema s'assembla, en certa mesura, al que es presentaria si volguéssim preveure l'energia que comunicarà un determinat tennista a la pilota en un servei. El fet de conèixer les característiques i la condició física del tennista, el tipus de raqueta i de pilota, les condicions atmosfèriques, etc. (l'equivalent de la funció d'ona de l'estat d'un sistema) no serà suficient per conèixer amb exactitud l'energia cinètica amb què sortirà la pilota, però sí que ens pot donar una idea aproximada del seu valor i, fins i tot, del marge d'error aproximat d'aquesta predicció. Evidentment, per poder disposar d'aquesta informació hauríem d'haver fet un estudi estadístic sobre un gran nombre de serveis. Un problema molt semblant a aquest el proporciona el dau considerat a seccions anteriors: llançant-lo molts cops podem arribar a conèixer la probabilitat de cada resultat (que en un dau real pot no ser exactament igual a $1/6$), el valor mig o esperat dels resultats, la dispersió d'aquests respecte del valor mig, etc. Com hem esmentat anteriorment, la diferència fonamental entre aquests problemes i un sistema quàntic és que en els primers sempre és possible precisar millor les condicions inicials de cada experiment, mentre que en un sistema quàntic del que coneixem la funció d'ona en el moment de realitzar la mesura, disposem ja de la màxima informació possible sobre el seu estat (primer postulat), cosa que atorga encara més interès a la informació estadística sobre les propietats del sistema.

El quart postulat imposa certes restriccions sobre la forma com es pot obtenir la informació estadística a la qual ens hem referit. El canvi d'estat produït per la mesura fa que, en general, no puguem obtenir valors mitjos en un estat a partir de mesures consecutives sobre un mateix sistema: la primera mesura deixarà el sistema en un estat propi de l'observable mesurat i les mesures posteriors no afectaran aquest estat, de manera que en totes elles s'obtéindrà el mateix resultat que en la primera. El valor mig d'un observable A en un estat Ψ haurà, doncs, d'entendre's com la mitjana d'un gran nombre de mesures de l'observable fetes sobre sistemes idèntics, preparats tots ells en el mateix estat quàntic (o sobre el mateix sistema, si es pren la precaució de restaurar l'estat inicial entre cada dues mesures successives). D'ara endavant ens referirem a aquesta mitjana com a *valor esperat* de l'observable A en l'estat Ψ , i el designarem així: $\langle A \rangle_{\Psi}$.¹⁵

¹⁵No s'ha de confondre aquesta notació, usual en el context de la teoria de probabilitats, amb la notació *bracket* que fem per designar els productes escalars, característica de la mecànica quàntica. No obstant això, l'equació (2.87) estableix una connexió entre ambdues en la qual

Si N és el nombre de mesures realitzades de l'observable A (que suposem d'espectre discret) i n_i el nombre de vegades que s'ha obtingut el resultat a_i , el valor esperat $\langle A \rangle_\Psi$ d' A a l'estat Ψ serà

$$\langle A \rangle_\Psi \equiv \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_i^{vp} a_i n_i = \sum_i^{vp} a_i \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{n_i}{N}.$$

Si tenim en compte que la freqüència d'un resultat tendeix a la seva probabilitat quan el nombre de mesures tendeix a infinit, podem posar

$$\langle A \rangle_\Psi = \sum_i^{vp} a_i P(A \rightarrow a_i). \quad (2.83)$$

Desenvolupant la funció d'ona Ψ en una base ortonormal de funcions pròpies d' \hat{A} :

$$\Psi = \sum_i^{vp} \sum_{j=1}^{d_i} c_{i,j} \Phi_{i,j} \quad (2.84)$$

amb

$$\hat{A} \Phi_{i,j} = a_i \Phi_{i,j}, \quad j = 1, \dots, d_i, \quad (2.85)$$

podem expressar la probabilitat d'obtenir el valor a_i en funció dels coeficients del desenvolupament (eq. 2.74), amb la qual cosa l'eq. (2.83) adopta la forma

$$\langle A \rangle_\Psi = \sum_i^{vp} a_i \sum_{j=1}^{d_i} |c_{i,j}|^2. \quad (2.86)$$

☞ Per exemple, el valor esperat de l'energia d'un oscil·lador que es troba a l'estat descrit per la funció (2.82) serà:

$$\langle A \rangle_\Psi = E_0 \frac{4}{7} + E_2 \frac{1}{7} + E_4 \frac{1}{7} + E_6 \frac{1}{7}$$

o, emprant l'expressió (3.26) per als valors propis de l'energia total de l'oscil·lador: $E_n = (n + \frac{1}{2})h\nu$, on ν és la freqüència de l'oscil·lador (vegeu la secció 3.4),

$$\langle A \rangle_\Psi = \frac{1}{2}h\nu \frac{4}{7} + \frac{5}{2}h\nu \frac{1}{7} + \frac{9}{2}h\nu \frac{1}{7} + \frac{13}{2}h\nu \frac{1}{7} = \frac{31}{14}h\nu.$$

probablement s'inspirà Dirac per proposar la notació *bracket*.

Quan quedi clar pel context l'estat al qual ens referim prescindirem del subíndex Ψ en el valor esperat, i quan vulguem destacar l'instant al qual es refereix un valor esperat afegirem un subíndex t al valor esperat: $\langle A \rangle_t$.

Exercici 2.30

Tenint en compte que els valors propis de l'operador energia interna total d'un àtom d'hidrogen es poden expressar en la forma $E_n = -2,18 \times 10^{-18}/n^2$ J amb $n \geq 1$, calculeu el valor esperat de l'energia interna total en l'estat considerat en l'exercici 2.26 (pàg. 64).

Resultat: $-0,90 \times 10^{-18}$ J.

Una expressió alternativa del valor esperat, molt útil per la seva simplicitat, és

$$\langle A \rangle_\Psi = \langle \Psi | \hat{A} \Psi \rangle. \quad (2.87)$$

⇒ Per demostrar l'equivalència entre les expressions (2.86) i (2.87) substituïrem el desenvolupament (2.84) a ambdós costats del producte escalar $\langle \Psi | \hat{A} \Psi \rangle$:

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{A} \Psi \rangle &= \left\langle \sum_i^{vp} \sum_{j=1}^{d_i} c_{i,j} \Phi_{i,j} \left| \hat{A} \sum_k^{vp} \sum_{l=1}^{d_k} c_{k,l} \Phi_{k,l} \right. \right\rangle \\ &= \sum_i^{vp} \sum_{j=1}^{d_i} c_{i,j}^* \sum_k^{vp} \sum_{l=1}^{d_k} c_{k,l} \langle \Phi_{i,j} | \hat{A} \Phi_{k,l} \rangle \\ &= \sum_i^{vp} \sum_{j=1}^{d_i} c_{i,j}^* \sum_k^{vp} \sum_{l=1}^{d_k} c_{k,l} a_k \langle \Phi_{i,j} | \Phi_{k,l} \rangle \\ &= \sum_i^{vp} \sum_{j=1}^{d_i} c_{i,j}^* \sum_k^{vp} \sum_{l=1}^{d_k} c_{k,l} a_k \delta_{ik} \delta_{jl} \\ &= \sum_i^{vp} \sum_{j=1}^{d_i} |c_{i,j}|^2 a_i, \end{aligned}$$

on hem tingut en compte l'equació de valors propis (2.85) i l'ortonormalitat de la base $\{\Phi_{i,j}\}$ (eq. 2.69).

El resultat (2.87) és vàlid també per a observables amb espectre continu, encara que només l'hàguim demostrat per a casos d'espectre discret.

⇒ Per il·lustrar la utilitat de l'eq. (2.87), calcularem el valor esperat de la posició d'un oscil·lador harmònic unidimensional a l'estat descrit per la funció d'ona normalitzada (2.6)

$$\Psi_0(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\alpha x^2/2}. \quad (2.88)$$

La integral que s'ha de resoldre s'anul·la a causa del caràcter senar de l'integrand i la simetria dels límits d'integració respecte de l'origen (apèndix E):

$$\begin{aligned} \langle x \rangle_{\Psi_0} &= \langle \Psi_0 | \hat{x} \Psi_0 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \left[\left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/4} e^{-\alpha x^2/2} \right] x \left[\left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/4} e^{-\alpha x^2/2} \right] dx \\ &= \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} x e^{-\alpha x^2} dx = 0. \end{aligned} \quad (2.89)$$

Aquest resultat era previsible, ja que la densitat de probabilitat $|\Psi_0(x)|^2$ és simètrica respecte de l'eix d'ordenades (fig. 2.14 dreta): la probabilitat de trobar la partícula al semieix positiu serà igual a la de trobar-la al negatiu, i el valor mig d'un gran nombre de mesures haurà de coincidir amb l'origen de coordenades.

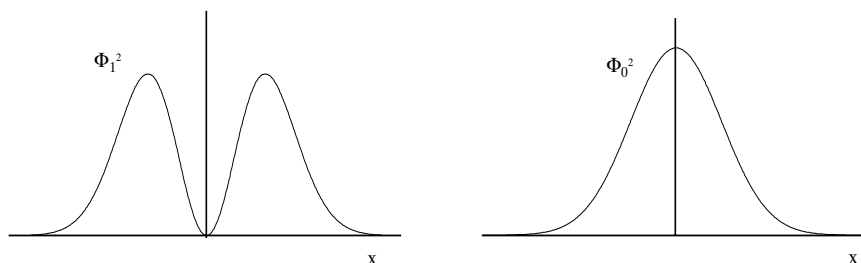


Figura 2.14: Densitats de probabilitat d'un oscil·lador harmònic en els estats $\Psi_0(x)$ i $\Psi_1(x)$.

Exercici 2.31

Calculeu el valor esperat de la posició d'un oscil·lador harmònic en un estat descrit per la funció d'ona

$$\Psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_0(x) + \Psi_1(x)]$$

on $\Psi_0(x)$ i $\Psi_1(x)$ són les funcions definides per les eqs. (2.6) i (2.7).

Resultat: $1/\sqrt{2\alpha}$.

Exercici 2.32

Calculeu el valor esperat de la coordenada de posició z de l'electró d'un àtom d'hidrogen a l'estat descrit per la funció d'ona normalitzada

$$\Psi_{2p_z}(r, \theta, \varphi) = (32\pi a^5)^{-1/2} r e^{-r/2a} \cos\theta, \quad (2.90)$$

on a és una constant real positiva. *Suggeriment:* Feu servir les eqs. (B.1), pàg. 269, per expressar la integral que heu de resoldre en coordenades cartesianes i apreciar amb major facilitat la paritat de l'integrand.

Resultat: $\langle z \rangle = 0$.

Encara que la denominació de “valor esperat” estigui molt estesa en la mecànica

quàntica, no és massa afortunada ja que el valor “esperat” pot no coincidir amb cap dels valors “que es poden esperar” com a resultat d'una mesura. Així, tornant a l'analogia del dau, el valor esperat en una tirada és el valor mig d'un gran nombre de tirades que, per a un dau perfecte, serà:

$$\frac{1}{6}1 + \frac{1}{6}2 + \frac{1}{6}3 + \frac{1}{6}4 + \frac{1}{6}5 + \frac{1}{6}6 = 3,5.$$

És evident que, en aquest cas, el valor esperat no coincideix amb cap dels resultats que es poden obtenir en llançar el dau.

- ☞ En l'exemple de l'oscil·lador descrit per la funció d'ona Ψ_0 (eq. 2.6), el valor esperat coincideix amb el de màxima densitat de probabilitat o “valor més probable” (fig. 2.14 dreta), però, si repetim el càlcul d' $\langle x \rangle$ per a l'estat

$$\Psi_1(x) = \left(\frac{4a^3}{\pi}\right)^{1/4} x e^{-\alpha x^2/2}, \quad (2.91)$$

obtenim de nou un integrand senar i un valor esperat nul:

$$\langle x \rangle_{\Psi_1} = \langle \Psi_1 | \hat{x} \Psi_1 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{4a^3}{\pi}\right)^{1/4} x e^{-\alpha x^2/2} x \left(\frac{4a^3}{\pi}\right)^{1/4} x e^{-\alpha x^2/2} dx = 0;$$

aquest valor no és en absolut “esperable”, ja que la densitat de probabilitat $|\Psi_1(x)|^2$ s'anul·la a l'origen (fig. 2.14 esquerra).

- ☞ Un exemple similar es pot trobar a l'exercici 2.32, i un altre encara més evident, perquè es tracta d'un observable d'espectre discret, el proporciona el component L_z del moment angular de l'electró d'un àtom d'hidrogen en l'estat descrit per la funció d'ona Ψ_{2p_x} . Aquesta funció és la suma normalitzada de les funcions Ψ_{2p_1} i $\Psi_{2p_{-1}}$, que són pròpies de l'operador \widehat{L}_z amb valors propis $\pm\hbar$ (exercici 2.21, pàg. 46):

$$\Psi_{2p_x} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{2p_1} + \Psi_{2p_{-1}}). \quad (2.92)$$

D'acord amb el tercer postulat, només es podran obtenir aquells dos valors propis com a resultat de la mesura d' L_z en l'estat Ψ_{2p_x} , amb probabilitat 1/2 per a cadascun d'ells (exercici 2.27, pàg. 66). L'eq. (2.83) permet comprovar immediatament que el valor esperat d' L_z és zero:

$$\langle L_z \rangle = \hbar P(L_z \rightarrow \hbar) + (-\hbar) P(L_z \rightarrow -\hbar) = (\hbar - \hbar) \frac{1}{2} = 0,$$

encara que sigui impossible obtenir aquest valor com a resultat d'una mesura.

Els exemples anteriors posen de manifest que el valor esperat proporciona una informació molt vaga sobre els valors que pot prendre l'observable en l'estat considerat, ja que existeixen moltes distribucions de probabilitat que condueixen a un

mateix valor mig. Així, encara que les distribucions de probabilitat corresponents a les funcions Ψ_0 i Ψ_1 de l'oscil·lador condueixin al mateix valor esperat de la posició ($\langle x \rangle = 0$), els valors més probables es concentren en les proximitats del valor mig en el primer cas (fig. 2.14 dreta), mentre que s'observa una notable dispersió a un i altre costat d'aquest valor en el segon cas (fig. 2.14 esquerra). És, doncs, útil complementar aquesta informació amb una mesura de la dispersió que presentarien els resultats de diferents mesures al voltant del seu valor mig.

La *desviació estàndard*, *dispersió*, *indeterminació* o *incertesa* de l'observable A a l'estat descrit per la funció d'ona Ψ ($\Delta_\Psi A$ o ΔA) es defineix com l'arrel quadrada del valor esperat de l'observable $(A - \langle A \rangle_\Psi)^2$ en l'estat en qüestió:

$$\Delta_\Psi A \equiv \sqrt{\langle \Psi | (\hat{A} - \langle A \rangle_\Psi)^2 | \Psi \rangle}, \quad (2.93)$$

i és una mesura del grau de dispersió que tindrien els resultats de moltes mesures d' A , realitzades en les mateixes condicions, respecte del seu valor mig. Si desenvolupem el quadrat:

$$\Delta_\Psi A = \sqrt{\langle \Psi | (\hat{A}^2 - 2\hat{A}\langle A \rangle_\Psi + \langle A \rangle_\Psi^2) | \Psi \rangle}$$

i tenim en compte que el valor esperat d'una suma d'observables és la suma dels valors esperats de cada un d'aquests:

$$\langle \Psi | (\hat{B} + \hat{C}) | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{B} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{C} | \Psi \rangle,$$

obtenim una expressió alternativa per a $\Delta_\Psi A$:

$$\Delta_\Psi A = \sqrt{\langle \Psi | \hat{A}^2 | \Psi \rangle - 2\langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle \langle A \rangle_\Psi + \langle A \rangle_\Psi^2 \langle \Psi | \Psi \rangle},$$

i, com que $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$,

$$\Delta_\Psi A = \sqrt{\langle A^2 \rangle_\Psi - \langle A \rangle_\Psi^2} \quad (2.94)$$

☞ Per a un oscil·lador harmònic unidimensional que es troba a l'estat descrit per la funció d'ona Ψ_0 (eq. 2.6) hem vist que el valor esperat de la posició és zero (eq. 2.89), de manera que n'hi haurà prou amb calcular el d' x^2 per conèixer la indeterminació en la posició, $\Delta_{\Psi_0} x$. Aquest valor esperat s'obté de forma immediata emprant els resultats de l'apèndix F:

$$\begin{aligned} \langle x^2 \rangle_{\Psi_0} &= \langle \Psi_0 | \hat{x}^2 | \Psi_0 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\alpha x^2/2} x^2 \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\alpha x^2/2} dx = \\ &= \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} 2 \int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} x^2 dx = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} 2 \frac{1}{2^2} \left(\frac{\pi}{\alpha^3}\right)^{1/2} = \frac{1}{2\alpha}, \end{aligned}$$

i la indeterminació buscada serà:

$$\Delta_{\Psi_0} x = \frac{1}{\sqrt{2\alpha}}. \quad (2.95)$$

A l'exercici següent es calcula la indeterminació de la posició en l'estat Ψ_1 i s'obté un valor major que la de l'estat Ψ_0 , tal com es preveia a la vista de la fig. 2.14.

Exercici 2.33

Calculeu la indeterminació en la posició d'un oscil·lador harmònic unidimensional que es troba a l'estat descrit per la funció d'ona Ψ_1 (eq. 2.7).

Resultat: $\Delta_{\Psi_1} x = \sqrt{3/2\alpha}$.

Exercici 2.34

Sense efectuar cap càlcul d'integrals, determineu els valors esperats i les dispersions de l'observable L_z en els estats descrits per les funcions Ψ_{2p_z} (eq. 2.90) i Ψ_{2p_x} (eq. 2.92). *Suggeriment:* Comproveu que la funció Ψ_{2p_z} és pròpia de l'operador \widehat{L}_z amb valor propi 0 i tingueu en compte la discussió que acompanya a l'eq. (2.92).

Resultats: $\langle L_z \rangle_{2p_z} = 0$; $\Delta_{2p_z} L_z = 0$; $\langle L_z \rangle_{2p_x} = 0$; $\Delta_{2p_x} L_z = \hbar$.

Si la funció d'ona que descriu l'estat d'un sistema és pròpia de l'observable A , el valor esperat d'aquest coincideix amb el valor propi corresponent:

$$\widehat{A}\Psi = a\Psi \implies \langle A \rangle_{\Psi} = a. \tag{2.96}$$

⇒ En efecte,

$$\langle A \rangle_{\Psi} = \langle \Psi | \widehat{A}\Psi \rangle = \langle \Psi | a\Psi \rangle = a \langle \Psi | \Psi \rangle = a.$$

Que la implicació inversa no és certa ho demostren nombrosos contraexemples, com ho és el fet que la funció (2.92) d'un àtom d'hidrogen condueixi a un valor esperat d' L_z igual a zero, que és valor propi d' \widehat{L}_z , sense que sigui una funció pròpia d'aquest operador.

El que sí és una condició necessària i suficient perquè Ψ sigui pròpia d' \widehat{A} és que s'anul·li la indeterminació $\Delta_{\Psi} A$ (la qual cosa concorda amb el fet que l'observable estigui “ben determinat” als seus estats propis (eq. 2.75)):

$$\widehat{A}\Psi = a\Psi \iff \Delta_{\Psi} A = 0.$$

⇒ Per comprovar la implicació cap a la dreta només hem de substituir el resultat (2.96), juntament amb la igualtat $\langle A^2 \rangle_{\Psi} = a^2$, que es comprova de forma anàloga, a l'eq. (2.94):

$$\Delta_{\Psi} A = \sqrt{a^2 - a^2} = 0.$$

Inversament, $\Delta_{\Psi} A = 0$ vol dir que la mitjana dels quadrats de les desviacions respecte d' $\langle A \rangle_{\Psi}$ d'un gran nombre de mesures d' A és nul·la, és a dir, tota mesura d' A ha de donar com a resultat $\langle A \rangle_{\Psi}$, la qual cosa només succeeix quan Ψ és pròpia d' \widehat{A} amb valor propi $a = \langle A \rangle_{\Psi}$.

2.8 Cinquè postulat

Evolució temporal de la funció d'ona. L'evolució temporal de la funció d'ona d'un sistema quan no s'hi estan efectuant mesures està determinada per l'equació de Schrödinger dependent del temps:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_t}{\partial t} = \hat{H} \Psi_t, \quad (2.97)$$

on \hat{H} és l'operador hamiltonià del sistema.

L'operador hamiltonià (o, simplement, el *hamiltonià*) és l'operador quàntic que correspon a l'energia total clàssica del sistema.¹⁶

☞ Per exemple, per a una partícula unidimensional sotmesa a una energia potencial $V(x)$,

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

L'equació de Schrödinger és una equació diferencial en derivades parcials de primer ordre en el temps, la qual cosa indica que l'estat d'un sistema en un instant t queda completament determinat per l'estat inicial ($\Psi_{t=0}$) i el hamiltonià:

$$\Psi_{t=0} \xrightarrow{\text{Eq. Schrödinger}} \Psi_t$$

de la mateixa manera que la segona llei de Newton determina l'evolució d'un sistema a partir d'unes condicions inicials:

$$x(0), v(0) \xrightarrow{\text{Llei Newton}} x(t), v(t).$$

En el cas clàssic s'han de conèixer les forces que actuen sobre cada partícula del sistema, i en el quàntic l'energia potencial corresponent a aquestes forces.

L'evolució que prescriu l'equació de Schrödinger és, doncs, *determinista*, a diferència del col·lapse impredecible que experimenta la funció d'ona quan es mesura un observable. En la secció següent veurem que, si es donen certes condicions, l'equació de Schrödinger admet solucions en variables espacials i temporal separades, la qual cosa ens permetrà descriure la solució general com a la combinació lineal d'aquestes solucions.

¹⁶En realitat, el hamiltonià és l'operador associat a la funció hamiltoniana clàssica, que coincideix amb l'energia total quan l'energia potencial és funció només de les coordenades de posició i/o inclou efectes de camps electromagnètics externs (vegeu [Symon] §9-10), cas que abasta tots els problemes que estudiarem en aquest text.

2.9 Sistemes conservatius

Direm que un sistema és *conservatiu* quan el seu hamiltonià no depèn del temps, com passa, per exemple, amb qualsevol sistema quàntic aïllat.¹⁷ Tots els sistemes que considerarem en aquest text seran conservatius a excepció dels àtoms i molècules sotmesos a radiació electromagnètica (capítol 7). Més endavant (secció 3.9) veurem que l’energia total, així com altres propietats que anomenarem “constants del moviment”, es mantenen constants en el temps en qualsevol estat d’un sistema conservatiu. De moment ens limitarem a demostrar que en els sistemes conservatius existeixen certs estats amb una evolució temporal especialment simple, i que l’evolució de qualsevol altre estat es pot expressar de manera senzilla en funció d’aquests.

2.9.1 Estats estacionaris

Per a un sistema conservatiu, hi ha solucions de l’equació de Schrödinger dependent del temps (eq. 2.97) en variables espacials i temporal separades:

$$\Psi_t(x_1, \dots, z_n) \equiv \Psi(x_1, \dots, z_n; t) = \Phi(x_1, \dots, z_n) f(t), \quad (2.98)$$

on hem introduït una notació alternativa a l’emprada fins ara, on la coordenada temporal apareix com una variable més de la funció d’ona.¹⁸

⇒ Per verificar que existeixen solucions de l’equació de Schrödinger de la forma (2.98), hi introduïrem aquesta expressió i tindrem en compte el fet que Φ , que no depèn del temps, es comporta com una constant enfront de $\partial/\partial t$ i que f , que no depèn de les posicions, es comporta com una constant enfront d’un hamiltonià que no depèn del temps:

$$i\hbar\Phi \frac{df}{dt} = f\hat{H}\Phi.$$

Dividint ambdós membres per Φf , s’obté

$$\frac{i\hbar}{f} \frac{df}{dt} = \frac{1}{\Phi} \hat{H}\Phi.$$

El membre esquerre d’aquesta igualtat és una funció que depèn únicament de t , mentre que el dret només depèn de les coordenades espacials. Variant aquestes per a un valor fix de t , es mantindrà constant el primer membre, per

¹⁷En la mecànica clàssica les forces de fricció fan que la major part dels sistemes siguin no conservatius, però aquestes forces són de caràcter macroscòpic i no apareixen en els sistemes quàntics.

¹⁸Aquesta variable juga un paper diferent del de les variables de posició, i no s’ha d’incloure com a variable d’integració en els productes escalars; per aquesta raó l’hem separada d’aquelles variables mitjançant el signe “;”. Fins ara l’havíem indicat sempre com a subíndex de la funció d’ona, amb el fi de diferenciar-la clarament de les variables de posició, però convé acostumar-se també a la notació, més estesa, que ara introduïm. D’ara endavant utilitzarem ambdues notacions segons el que sigui més còmode i/o clar en cada cas.

la qual cosa el segon ha de ser independent de les coordenades; d'altra banda, el segon membre és, per hipòtesi, independent del temps, de manera que ha de ser igual a una constant, que anomenarem E . Això ens permet escriure dues equacions independents per als factors espacial i temporal de Ψ_t :

$$\frac{1}{\Phi} \widehat{H}\Phi = E \tag{2.99}$$

i

$$\frac{i\hbar df}{f dt} = E.$$

La segona equació s'integra fàcilment:

$$\begin{aligned} \int \frac{df}{f} &= \frac{1}{i\hbar} \int E dt \\ \ln f &= \frac{1}{i\hbar} (Et + C), \end{aligned}$$

on C és una constant d'integració arbitrària. Multiplicant i dividint el segon membre per i , tenim

$$\ln f = -i \frac{Et}{\hbar} + C'$$

amb $C' = -iC/\hbar$ i, prenent antilogaritmes,

$$f(t) = e^{-i \frac{Et}{\hbar} + C'} = C'' e^{-iEt/\hbar}$$

on $C'' = e^{C'}$.

L'equació (2.99) que determina Φ no és més que l'equació de valors propis del hamiltonià:

$$\boxed{\widehat{H}\Phi = E\Phi} \tag{2.100}$$

i es coneix com *equació de Schrödinger independent del temps*. Quan no hi hagi confusió possible, l'anomenarem, simplement, equació de Schrödinger. Per poder abordar la seva resolució necessitarem conèixer l'expressió del hamiltonià del sistema considerat.

Si escollim normalitzades les funcions pròpies d' \widehat{H} , la constant C'' ha de tenir mòdul 1 perquè la funció d'ona $\Psi_t = C'' e^{-iEt/\hbar} \Phi$ estigui normalitzada, ja que

$$\left| e^{-i \frac{Et}{\hbar}} \right| = e^{i \frac{Et}{\hbar}} e^{-i \frac{Et}{\hbar}} = e^0 = 1$$

Com que les funcions d'ona estan definides, excepte una fase arbitrària (eq. 2.76), podem prendre $C'' = 1$ sense pèrdua de generalitat.

Les solucions en variables separades de l'equació de Schrödinger dependent del temps per a sistemes conservatius adoptaran, doncs, la forma:

$$\boxed{\Psi(x_1, \dots, z_n; t) = e^{-iEt/\hbar} \Phi(x_1, \dots, z_n)}. \tag{2.101}$$

En aquestes solucions el canvi de la funció d'ona amb el temps es redueix a un canvi en una fase multiplicativa i, per tant, no afecta les propietats físiques del sistema. Per exemple, la densitat de probabilitat associada a Ψ no canvia amb el temps:

$$|\Psi(x_1, \dots, z_n; t)|^2 = |\Phi(x_1, \dots, z_n)|^2 \quad (2.102)$$

i el mateix passa amb els valors esperats de qualsevol observable l'operador del qual no depengui del temps (com passarà amb tots els observables que trobarem en els sistemes conservatius):

$$\begin{aligned} \langle A \rangle_t &= \langle \Psi(x_1, \dots, z_n; t) | \hat{A} \Psi(x_1, \dots, z_n; t) \rangle \\ &= \langle e^{-iEt/\hbar} \Phi(x_1, \dots, z_n) | \hat{A} e^{-iEt/\hbar} \Phi(x_1, \dots, z_n) \rangle \\ &= e^{iEt/\hbar} e^{-iEt/\hbar} \langle \Phi(x_1, \dots, z_n) | \hat{A} \Phi(x_1, \dots, z_n) \rangle \\ &= \langle \Phi(x_1, \dots, z_n) | \hat{A} \Phi(x_1, \dots, z_n) \rangle \\ &= \langle A \rangle_{t=0} \end{aligned}$$

i amb les distribucions de probabilitat d'aquests observables:

$$\begin{aligned} P_t(A \rightarrow a_i) &= \sum_{j=1}^{d_j} \left| \langle \Phi_{i,j} | e^{-iEt/\hbar} \Phi \rangle \right|^2 \\ &= \sum_{j=1}^{d_j} \left| e^{-iEt/\hbar} \langle \Phi_{i,j} | \Phi \rangle \right|^2 = \sum_{j=1}^{d_j} |\langle \Phi_{i,j} | \Phi \rangle|^2. \end{aligned}$$

Tot això justifica que anomenem *estacionaris*¹⁹ als estats amb funcions d'ona de la forma (2.101).

Atesa l'escassa rellevància del factor temporal d'aquests estats, l'ometrem amb freqüència, cosa que és equivalent a utilitzar la funció d'ona de l'instant $t = 0$ per caracteritzar l'estat del sistema:

$$\Psi(x_1, \dots, z_n; 0) = \Phi(x_1, \dots, z_n).$$

Els estats estacionaris tenen una altra propietat important: la seva funció d'ona és *pròpia del hamiltonià* (eq. 2.100) i, per tant, tenen una energia ben definida. L'estat estacionari de menor energia d'un sistema rep el nom de *fonamental* i la seva energia és el nivell fonamental. La resta s'anomenen estats i nivells *excitats*, de manera que, ordenats de menor a major, els valors propis segon, tercer, ... d'un hamiltonià amb espectre discret seran el primer nivell excitat, el segon nivell excitat, etc.

¹⁹El que un sistema estigui en un estat estacionari no vol dir que si mesurem, per exemple, la posició d'una de les seves partícules en un instant t_1 , haguem d'obtenir el mateix resultat que si l'haguéssim mesurat en un altre instant t_2 . Encara que les distribucions de probabilitat siguin les mateixes en els dos casos, una mesura aïllada pot donar qualsevol posició en la qual no s'anul·li $|\Phi|^2$.

Les propietats anteriors fan que els estats estacionaris juguin un paper crucial en la mecànica quàntica i el seu estudi constituirà l'objectiu principal dels restants capítols d'aquest text, a excepció del setè. Fins i tot en aquest, recorrent a estats estacionaris com a punt de partida per estudiar la interacció d'un sistema amb la radiació electromagnètica.

Exercici 2.35

Demostreu que, si sumem una constant a un operador, no canvien les funcions pròpies i els seus valors propis es desplacen en el valor de la constant. Apliqueu aquest resultat a l'operador hamiltonià per comprovar que els estats estacionaris no es veuen afectats per un canvi en l'origen de l'escala d'energia potencial i les seves energies són objecte d'un desplaçament anàleg al que es produeix en l'energia total clàssica.

Exercici 2.36

Demostreu que la part espacial dels estats estacionaris d'un sistema conservatiu amb energia potencial real pot escollir-se sempre real. *Sugeriment:* Comenceu per comprovar que, si una funció és pròpia del hamiltonià, també ho serà la seva complexa conjugada i amb igual valor propi.

2.9.2 Estats no estacionaris

Qualsevol solució no estacionària de l'equació de Schrödinger dependent del temps d'un sistema conservatiu es pot expressar com a combinació lineal d'estats estacionaris. En efecte, la linealitat dels operadors $\partial/\partial t$ i \hat{H} fa que qualsevol combinació lineal de solucions en variables separades sigui una nova solució de l'equació, cosa que permet escriure la solució general en la forma

$$\Psi(x_1, \dots, z_n; t) = \sum_k c_k e^{-iE_k t/\hbar} \Phi_k(x_1, \dots, z_n), \tag{2.103}$$

suposant que el hamiltonià tingui un espectre discret:

$$\hat{H}\Phi_k = E_k\Phi_k, \quad k = 1, 2, \dots$$

Les constants c_k vindran determinades per les condicions inicials, és a dir, per l'expressió en la base $\{\dots\Phi_k\dots\}$ de la funció d'ona en l'instant $t = 0$:

$$\Psi(x_1, \dots, z_n; 0) = \sum_k c_k \Phi_k(x_1, \dots, z_n).$$

☞ Per exemple, si la funció d'ona que descriu l'estat d'un oscil·lador harmònic a l'instant $t = 0$ és

$$\Psi(x; 0) = \frac{1}{\sqrt{2}}\Phi_0(x) + \frac{1}{\sqrt{2}}\Phi_1(x), \tag{2.104}$$

on $\Phi_0(x)$ i $\Phi_1(x)$ són funcions pròpies del hamiltonià amb valors propis E_0 i E_1 respectivament, la funció que el descriu en qualsevol instant t posterior serà

$$\Psi(x; t) = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-iE_0 t/\hbar} \Phi_0(x) + \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-iE_1 t/\hbar} \Phi_1(x), \quad (2.105)$$

sempre que no s'hagin efectuat mesures entre 0 i t .

Si l'espectre del hamiltonià tingués una part contínua (σ_c), hauria d'afegir-se al sumatori sobre l'espectre discret de l'eq. (2.103) una integral sobre l'espectre continu, en la qual els coeficients passaran a ser funcions de l'energia:²⁰

$$\begin{aligned} \Psi(x_1, \dots, z_n; t) &= \sum_k c_k e^{-iE_k t/\hbar} \Phi_k(x_1, \dots, z_n) \\ &+ \int_{E \in \sigma_c} c(E) e^{-iEt/\hbar} \Phi_E(x_1, \dots, z_n) dE. \end{aligned} \quad (2.106)$$

Exercici 2.37

L'electró d'un àtom d'hidrogen es troba a l'instant $t = 0$, a l'estat descrit per la funció d'ona que s'indica a l'exercici 2.26 (pàg. 64).

- a) És estacionari l'estat considerat?
 b) Quina funció d'ona descriurà l'estat de l'electró en un instant $t > 0$ si no s'han realitzat mesures en l'interval $[0, t]$?

Resultat: a) no; $\Psi_t = \frac{1}{2} e^{-iE_1 t/\hbar} \Phi_{1,1} + \frac{1}{2} e^{-iE_2 t/\hbar} \Phi_{2,1} + \frac{1}{\sqrt{6}} e^{-iE_2 t/\hbar} \Phi_{2,2} + \frac{1}{\sqrt{6}} e^{-iE_2 t/\hbar} \Phi_{2,4} - \frac{1}{\sqrt{6}} e^{-iE_3 t/\hbar} \Phi_{3,1}$.

D'acord amb el teorema 1 (pàg. 45), les funcions (2.103) o (2.106) no són pròpies del hamiltonià;²¹ per tant, no compliran l'equació de Schrödinger independent del temps (eq. 2.100) i descriuran estats *no estacionaris*. Conseqüentment, les seves propietats o, com a mínim, algunes d'elles, variaran amb el temps. Calculem, per exemple, la densitat de probabilitat corresponent a la funció d'ona (2.103),

$$\begin{aligned} |\Psi_t|^2 &= \Psi_t^* \Psi_t = \sum_k c_k^* e^{iE_k t/\hbar} \Phi_k^* \sum_l c_l e^{-iE_l t/\hbar} \Phi_l \\ &= \sum_k \sum_l c_k^* c_l e^{i(E_k - E_l)t/\hbar} \Phi_k^* \Phi_l; \end{aligned}$$

separant els termes diagonals ($k = l$) del doble sumatori i tenint en compte que el terme lk és complex conjugat del kl , podem utilitzar l'equació (A.9) per agrupar aquestes parelles de termes:

$$|\Psi_t|^2 = \sum_k |c_k|^2 |\Phi_k|^2 + 2 \sum_k \sum_{l>k} \text{Re} \left[c_k^* c_l e^{i(E_k - E_l)t/\hbar} \Phi_k^* \Phi_l \right], \quad (2.107)$$

²⁰Si hi hagués valors degenerats de l'energia, caldria afegir els sumatoris corresponents sobre els diferents estats estacionaris que corresponen a cada valor propi degenerat.

²¹Tret que els únics coeficients no nuls corresponguin a estats de la mateixa energia, cas en el qual es podrà treure factor comú a la fase temporal i s'obindrà una funció del tipus (2.101).

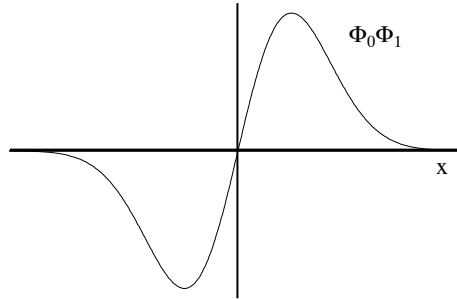


Figura 2.15: El producte $\Phi_0\Phi_1$ de l’equació (2.108) és una funció senar.

es posa de manifest que la dependència temporal no desapareix en calcular el mòdul de la funció, al contrari del que passava amb els estats estacionaris (eq. 2.102).

☞ Per exemple, per a un oscil·lador harmònic unidimensional que es trobi a l’instant $t = 0$ en l’estat (2.104), la densitat de probabilitat en un instant t posterior serà (eqs. 2.105 i 2.107):

$$|\Psi(x; t)|^2 = \frac{1}{2} |\Phi_0|^2 + \frac{1}{2} |\Phi_1|^2 + 2 \operatorname{Re} \left(\frac{1}{2} e^{i(E_0 - E_1)t/\hbar} \Phi_0^* \Phi_1 \right).$$

Tenint en compte que les funcions Φ_0 i Φ_1 són reals (eqs. 2.6 i 2.7) i l’eq. (A.2) obtenim

$$|\Psi(x; t)|^2 = \frac{1}{2} \Phi_0^2 + \frac{1}{2} \Phi_1^2 + \Phi_0 \Phi_1 \cos \frac{(E_0 - E_1)t}{\hbar}.$$

En la secció 3.4 veurem que les energies d’un oscil·lador harmònic són $E_n = (n + \frac{1}{2}) h\nu$, on ν és la freqüència clàssica de l’oscil·lador, de manera que

$$E_1 - E_0 = (3/2)h\nu - (1/2)h\nu = h\nu$$

i

$$|\Psi(x; t)|^2 = \frac{1}{2} (\Phi_0^2 + \Phi_1^2) + \Phi_0 \Phi_1 \cos 2\pi\nu t. \quad (2.108)$$

El terme $\frac{1}{2} (\Phi_0^2 + \Phi_1^2)$ és una funció parella, ja que és la suma de dues funcions parelles (fig. 2.14), i el terme $\Phi_0\Phi_1$, producte d’una funció parella per una senar, serà una funció senar (fig. 2.15). Així doncs, $|\Psi(x; t)|^2$ no tindrà paritat definida: al semieix $x > 0$ els dos termes es sumen, mentre que al semieix $x < 0$ es resten (el primer és positiu i el segon negatiu), de manera que, per a $t = 0$, la densitat de probabilitat serà molt més gran al semieix positiu que al negatiu (fig. 2.16 esquerra). Transcorregut un semiperíode ($t = 1/2\nu$), la situació s’inverteix a causa del canvi de signe del segon terme ($\cos 2\pi\nu \frac{1}{2\nu} = -1$), de manera que serà molt més probable trobar l’oscil·lador a l’esquerra de l’origen (fig. 2.16 dreta), i al cap d’un període ($t = 1/\nu$) es recuperarà la situació inicial

(exercici 2.38 b). La funció d'ona Ψ descriu, doncs, un estat no estacionari en què el moviment de l'oscil·lador s'assembla bastant al clàssic (oscil·lació a un i altre costat de l'origen amb freqüència ν), encara que la posició presenta

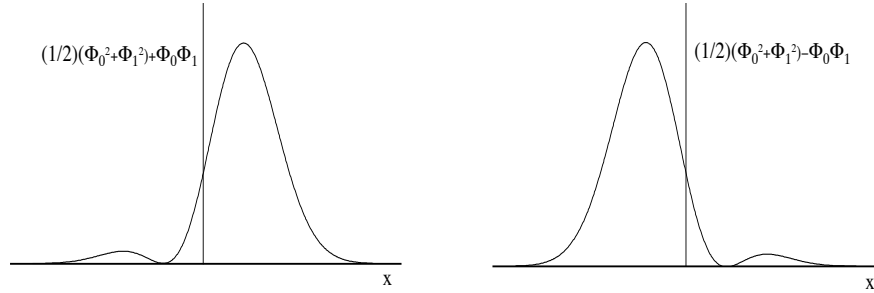


Figura 2.16: Densitat de probabilitat (2.108) per a $t = 0$ (esquerra) i $t = 1/2\nu$ (dreta).

en tot moment una indeterminació que no existeix en la descripció clàssica. Aquest moviment es pot visualitzar a través del valor esperat de la posició, que oscil·la sinusoidalment amb freqüència ν (exercici 2.38 c):

$$\langle x \rangle_t = \frac{1}{\sqrt{2\alpha}} \cos 2\pi\nu t.$$

En general, les distribucions de probabilitat associades a altres observables i els valors esperats corresponents també variaran amb el temps en els estats no estacionaris, encara que els operadors corresponents siguin independents del temps. No obstant això, certes propietats, que es coneixen com a constants del moviment del sistema, es mantenen invariables en el temps independentment de l'estat considerat (vegeu la secció 3.9). En l'exercici 2.39 s'analitza una d'aquestes propietats: l'energia total.

Exercici 2.38

☞ Un oscil·lador harmònic unidimensional es troba, a l'instant $t = 0$, en l'estat descrit per la funció d'ona indicada en l'eq. (2.104).

a) Calculeu la posició de màxima densitat de probabilitat de trobar la partícula per a l'instant $t = 0$. *Suggeriment:* Feu el canvi $x\sqrt{2\alpha} = u$ per obtenir una expressió més senzilla de la derivada de la densitat de probabilitat; obtindrà un extrem per a $u = 1$ que, a la vista de la figura 2.16, ha de ser el màxim buscat.

b) Calculeu la probabilitat de trobar la partícula al semieix $x > 0$ en els instants $t = 0$ i $t = 1/2\nu$.

c) Calculeu el valor esperat de la posició en funció del temps.

d) Si l'oscil·lador té càrrega elèctrica q , calculeu el valor esperat del moment dipolar elèctric, $d = qx$, relatiu a l'origen de coordenades.

Resultat: a) $x = 1/\sqrt{2\alpha}$; b) 0,9; 0,1; c) $(1/\sqrt{2\alpha}) \cos 2\pi\nu t$; d) $(1/\sqrt{2\alpha})q \cos 2\pi\nu t$.

Exercici 2.39

La funció d'ona que descriu l'estat intern d'un àtom d'hidrogen evoluciona, entre els instants 0 i t_1 , d'acord amb l'equació (vegeu l'exercici 2.26, pàg. 64)

$$\Psi(x; t) = \frac{1}{2}e^{-iE_1t/\hbar}\Phi_{1,1} + \frac{1}{2}e^{-iE_2t/\hbar}\Phi_{2,1} + \frac{1}{\sqrt{6}}e^{-iE_2t/\hbar}\Phi_{2,2} + \frac{1}{\sqrt{6}}e^{-iE_2t/\hbar}\Phi_{2,4} - \frac{1}{\sqrt{6}}e^{-iE_3t/\hbar}\Phi_{3,1}.$$

- a) Calculeu les probabilitats d'obtenir cada valor de l'energia en mesurar aquest observable en un instant $t \in (0, t_1)$ i comproveu que no varien amb el temps.
- b) Quina funció d'ona descriuria l'estat de l'electró en un instant $t > 0$ si s'hagués mesurat l'energia total a l'instant $t = 0$ obtenint-se el valor E_1 ? Seria estacionari l'estat del sistema després de la mesura ($t > 0$)?
- c) Quina funció d'ona descriuria l'estat de l'electró en un instant $t > 0$ si s'hagués mesurat l'energia total a l'instant $t = 0$ obtenint-se el valor E_2 ? Seria estacionari l'estat del sistema després de la mesura ($t > 0$)?

Resultat: b) $e^{-iE_1t/\hbar}\Phi_{1,1}$; sí; c) $\sqrt{\frac{3}{7}}e^{-iE_2t/\hbar}\Phi_{2,1} + \sqrt{\frac{2}{7}}e^{-iE_2t/\hbar}\Phi_{2,2} + \sqrt{\frac{2}{7}}e^{-iE_2t/\hbar}\Phi_{2,4}$; sí.

2.10 Recapitulació

En aquest capítol hem exposat els postulats de la mecànica quàntica i hem introduït les nocions matemàtiques necessàries per aplicar-los. Atès el considerable volum d'informació que conté, la dificultat de la seva assimilació per a qui s'enfronta per primer cop amb la matèria i la importància del seu contingut, pot ser interessant resumir en poques línies el més essencial del capítol per donar una visió global de l'edifici que s'ha construït.

El primer postulat introdueix la funció d'ona com a ens matemàtic que conté tota la informació sobre l'estat del sistema; el segon associa a cada observable un operador que, d'acord amb el tercer postulat, permet conèixer els valors que es poden obtenir en mesurar l'observable i la probabilitat d'obtenir cadascun d'ells en un estat determinat; el quart ens informa de l'efecte que té una mesura sobre l'estat del sistema i el cinquè determina l'evolució temporal de l'estat en absència de mesures. Falta un sisè postulat que només afecta sistemes que continguin diverses partícules d'un mateix tipus, per la qual cosa hem preferit exposar-lo al capítol 6 amb l'estudi d'aquests sistemes. D'altra banda, al capítol 4 introduïrem un observable important que no té anàleg en la mecànica clàssica, cosa que ens obligarà a retocar lleugerament la formulació del primer postulat i a afegir una nova part al segon.

La sistemàtica que emprarem per abordar l'estudi d'un sistema quàntic es pot

resumir en les etapes següents:

- escriure la seva energia total clàssica en funció de les coordenades cartesianes i els moments de les partícules que el constitueixen;
- obtenir l'operador hamiltonià d'acord amb el segon postulat;
- resoldre l'equació de Schrödinger independent del temps per trobar les funcions d'ona dels estats estacionaris en els quals estem interessats (normalment el fonamental i, de vegades, altres estats excitats de baixa energia) i les seves energies corresponents;
- si estem interessats en altres observables, determinar les probabilitats dels seus valors possibles, els seus valors esperats, les seves indeterminacions, etc. a partir de la funció d'ona del(s) estat(s) estacionari(s) que ens interessa(ssen);
- si estem interessats en problemes amb dependència temporal (per exemple, transicions espectroscòpiques o col·lisions intermoleculares), calcular paràmetres dinàmics (com ara les probabilitats de transició o seccions eficaces) a partir de l'equació de Schrödinger dependent del temps (vegeu el capítol 7).

En el capítol següent aplicarem la mecànica quàntica a l'estudi d'alguns problemes senzills que ens seran d'utilitat per abordar posteriorment el tema central del text: l'estructura i les propietats d'àtoms i molècules.

2.11 Bibliografia

[Cohen] : Cohen-Tannoudji, C. Diu, B. i Laloë, F. *Mécanique Quantique*. París: Hermann, 1986.

[Symon] : Symon, K. R. *Mecànica*. Madrid: Aguilar, 1970.

Capítol 3

Aplicacions preliminars

En aquest capítol aplicarem el formalisme desenvolupat en el capítol anterior a problemes senzills que, tot i que sovint suposin idealitzacions físicament irrealitzables, constitueixen models de gran utilitat per a molts sistemes reals. Paral·lelament, discutirem algunes conseqüències importants dels postulats, com ara l'efecte túnel, les relacions d'indeterminació i les propietats del moment angular.

3.1 Partícula lliure

El sistema més senzill que hom pot imaginar és el que constitueix una partícula de massa m sobre la qual no actua cap força, és a dir, una partícula lliure. La seva **descripció clàssica** és conseqüència immediata de la segona llei de Newton:

$$\vec{F} = m\vec{a} = m \frac{d\vec{v}}{dt}.$$

Si $\vec{F} = 0$, \vec{v} es mantindrà constant i la partícula es mourà amb velocitat uniforme. El vector velocitat vindrà determinat per les condicions inicials i, en particular, el seu mòdul v podrà prendre qualsevol valor real positiu, igual que la seva energia cinètica:

$$T = \frac{1}{2}mv^2 \geq 0.$$

L'energia potencial que correspon a una força nul·la ha de ser constant, ja que

$$\vec{F} = -\vec{\nabla}V,$$

i, com que l'origen de l'escala energètica és arbitrari, podem assignar el valor 0 a aquesta constant, de manera que l'energia total coincidirà amb la cinètica:

$$E \geq 0.$$

Per procedir a la **descripció quàntica** del problema adoptarem un sistema de referència inercial amb l'eix x dirigit segons la direcció de la velocitat, cosa

que permet identificar la posició de la partícula mitjançant una sola coordenada i restringir la discussió a un problema unidimensional: $\Phi = \Phi(x)$. Tant la velocitat com el moment tindran únicament component x , de manera que

$$T = \frac{1}{2}mv_x^2 = \frac{p_x^2}{2m}$$

i l'operador hamiltonià s'obté substituint p_x per $-i\hbar \frac{d}{dx}$ en l'expressió anterior:

$$\hat{H} = \hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}.$$

Els estats estacionaris del sistema seran les solucions de l'equació de Schrödinger independent del temps (eq. 2.100):

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Phi}{dx^2} = E\Phi. \quad (3.1)$$

Ja hem vist (eq. 2.44) que els valors propis de l'operador energia cinètica són de la forma

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad (3.2)$$

on k és qualsevol nombre real, de manera que l'espectre d'energies de la partícula lliure serà continu:

$$E \in [0, \infty).$$

Els valors que pot prendre l'energia de la partícula són, doncs, els mateixos que en la descripció clàssica del problema.

En la secció 2.4 varem veure també que cada valor propi (3.2) de l'energia és doblement degenerat (a excepció del valor 0), i que es pot escollir, per a cadascun d'ells, diferents parells de funcions pròpies linealment independents; per exemple, (eqs. 2.42 i 2.43),

$$\{e^{ikx}, e^{-ikx}\} \quad (3.3)$$

o (eqs. 2.45 i 2.46)

$$\{\cos(kx), \sin(kx)\}. \quad (3.4)$$

Si escollim el primer d'aquests parells de funcions, els estats que representen tindran, a més de l'energia, el moment ben definit, ja que seran propis de \hat{T} i de \hat{p}_x simultàniament (eq. 2.37). Els valors propis de \hat{p}_x per a les funcions $e^{\pm ikx}$ són $\pm\hbar k$, on k es pot restringir ara a valors reals ≥ 0 , ja que per a cada valor positiu de k el parell (3.3) inclou el valor negatiu corresponent. Cada funció e^{ikx} representarà una partícula que es mou segons la direcció del semieix $x > 0$:

$$v_x = \frac{p_x}{m} = \frac{\hbar k}{m} > 0,$$

i e^{-ikx} representarà una partícula que es mou segons la direcció del semieix $x < 0$. Afegint la part temporal a les funcions d'ona (3.3), obtenim la coneguda expressió

d’una ona plana amb un nombre d’ones angular k i una freqüència angular $\omega = E/\hbar$:

$$\Psi(x, t) = e^{-i\frac{E}{\hbar}t} e^{ikx} = e^{i(kx - \omega t)}. \quad (3.5)$$

Les funcions (3.4), en canvi, representarien estats estacionaris de la partícula lliure en els quals estaria determinat el mòdul del moment però no la seva direcció, cosa més difícil d’imaginar des d’un punt de vista clàssic.

Tant les funcions (3.3) com les (3.4) presenten un problema comú: no són normalitzables:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} (e^{\pm ikx})^* e^{\pm ikx} dx &= \int_{-\infty}^{\infty} 1 dx = \infty, \\ \int_{-\infty}^{\infty} \cos(kx) \cos(kx) dx &= \int_{-\infty}^{\infty} \cos^2(kx) dx = \infty, \quad \text{etc.} \end{aligned} \quad (3.6)$$

i, per tant, no compleixen un dels requisits del primer postulat. Aquest fet no ha de preocupar-nos massa, ja que les funcions anteriors no descriuen situacions físicament realitzables, i els postulats s’han de complir només per a aquestes. Per exemple, és impossible determinar el moment amb precisió absoluta, per la qual cosa no es pot preparar una partícula en l’estat descrit per una funció del tipus $e^{\pm ikx}$. Això no és un problema exclusiu de la mecànica quàntica: el moment pot prendre un conjunt de valors continu, tant en el context clàssic com en el quàntic, i els aparells de mesura tenen una precisió finita. D’altra banda, la densitat de probabilitat associada a les funcions $e^{\pm ikx}$ es reparteix uniformement sobre tot l’eix x ($|e^{\pm ikx}|^2 = 1$); això implica una indeterminació infinita en la posició de la partícula, la qual cosa, de nou, no constitueix una situació realista. Un raonament anàleg es pot aplicar a qualsevol altra funció pròpia de \hat{T} : els estats estacionaris que corresponen a la partícula lliure haurien de tenir una energia cinètica perfectament determinada, cosa que, tractant-se d’un observable d’espectre continu, és impossible.

Per obtenir descripcions més realistes d’una partícula lliure haurem d’emprar funcions d’ona en què l’energia cinètica no estigui perfectament definida, és a dir, funcions no estacionàries. Com que el hamiltonià de la partícula no depèn del temps, aquestes funcions es podran expressar com a superposició de les funcions estacionàries $e^{\pm ikx}$, tal com s’ha vist a l’apartat 2.9.2. Tenint en compte la continuïtat de l’espectre del hamiltonià, aquesta superposició s’expressarà com una integral sobre els valors de l’energia (eq. 2.106) i, atès que cadascun d’aquests és doblement degenerat, s’haurà d’afegir una suma respecte de les dues funcions pròpies de cada nivell (vegeu la nota a peu de pàgina que acompanya l’eq. 2.106):

$$\Psi(x; t) = \int_{E=0}^{\infty} c_+(E) e^{-iEt/\hbar} e^{ik(E)x} dE + \int_{E=0}^{\infty} c_-(E) e^{-iEt/\hbar} e^{-ik(E)x} dE.$$

Canviant la variable E per k i redefinint els coeficients del desenvolupament, es poden agrupar les dues integrals en una sola:

$$\Psi(x; t) = \int_{-\infty}^{\infty} c(k) e^{-iE(k)t/\hbar} e^{ikx} dk, \quad (3.7)$$

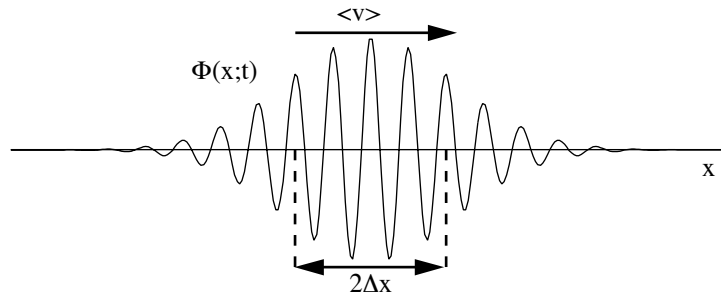


Figura 3.1: Funció d'ona d'un paquet d'ones lliure d'amplitud $2\Delta x$ que es desplaça amb velocitat $\langle v \rangle$.

expressió que es coneix com a *desenvolupament en ones planes* de $\Psi(x;t)$. Si s'escullen adequadament els coeficients $c(k)$, es poden obtenir funcions d'ona que, a cada instant, tendeixin ràpidament cap a zero fora d'un petit interval de posicions $x \pm \Delta x$ i siguin normalitzables¹ (vegeu la fig. 3.1 i l'apèndix L). Aquestes funcions es coneixen com a *paquets d'ones* i descriuen partícules lliures, la posició de les quals s'ha mesurat amb una precisió de l'ordre de Δx i el moment i l'energia cinètica de les quals es coneixen amb una precisió finita no nul·la. La zona de l'espai en què es troba localitzat el paquet d'ones es desplaça en el temps amb una velocitat constant $\langle v \rangle = \langle p \rangle / m$ (eq. L.14), fet que concorda amb la imatge clàssica d'una partícula lliure.

Malgrat el seu caràcter idealitzat, les solucions estacionàries (3.3) o (3.4) són útils per descriure partícules que es mouen a velocitats molt més grans, en valor absolut, que la seva indeterminació ($|\langle v_x \rangle| \gg \Delta v_x$), i que tenen posicions poc definides (com passa sovint als experiments amb feixos de partícules), amb l'avantatge de ser molt més senzilles que els paquets d'ona.

Exercici 3.1

Comproveu que la funció

$$\Phi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

representa un estat estacionari d'una partícula lliure en el qual aquesta es mou amb moment $\hbar\vec{k}$, sent \vec{k} un vector arbitrari de l'espai tridimensional, i energia $\hbar^2 k^2 / 2m$, on $k = \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2}$. ¿Són degenerats els valors de l'energia?

Resultat: Sí.

¹Pot sorprendre el fet que una superposició de funcions que s'extenen al llarg de tot l'espai doni una funció que només pren valors significatius en una petita regió, però això es pot aconseguir fent que les ones superposades interfereixin destructivament fora d'aquesta zona.

3.2 Caixa de potencial unidimensional

Direm que una partícula es troba a una caixa de potencial quan el seu moviment està confinat a una zona connexa finita de l'espai dins la qual no actua cap força sobre la partícula. L'energia potencial ha de ser constant a l'interior de la caixa perquè el seu gradient sigui nul:

$$\vec{F} = -\vec{\nabla}V = 0$$

i, atès que l'origen de l'escala energètica és arbitrari, podem prendre aquest valor constant igual a zero. Un confinament perfecte per a qualsevol energia de la partícula exigeix que l'energia potencial es faci infinita a les parets de la caixa, tal com s'indica a la fig. 3.2 per a un cas bidimensional. Aquest tipus de sistema ideal constitueix un model útil per descriure sistemes físics que continguin partícules que es moguin lliurement (o sota l'acció de forces molt febles) en una zona de l'espai amb energies molt inferiors a les necessàries per abandonar-la. Aquest és el cas, per exemple, dels electrons de conducció d'un metall o dels electrons π en un hidrocarbur amb dobles enllaços conjugats.

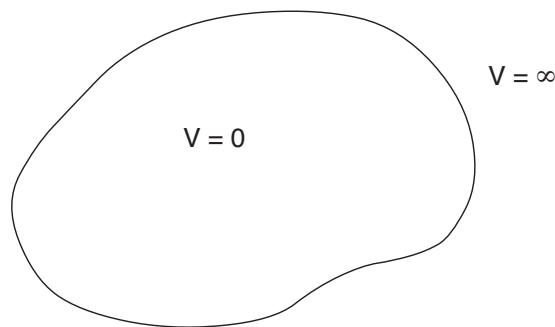


Figura 3.2: Energia potencial d'una partícula en una caixa de potencial bidimensional de forma irregular.

El **tractament clàssic** del problema condueix a un moviment amb velocitat uniforme a l'interior de la caixa ($\vec{F} = 0$). L'energia total coincideix, en aquesta zona, amb la cinètica i, com en el cas d'una partícula lliure, pot prendre qualsevol valor real positiu, ja que podem donar qualsevol valor a la velocitat inicial de la partícula:

$$E = \frac{1}{2}mv^2 \geq 0. \tag{3.8}$$

Quan la partícula arriba a la paret de la caixa té lloc un canvi instantani en la direcció de la seva velocitat com a conseqüència de la força infinita associada al salt infinit de l'energia potencial. Si la partícula xoca perpendicularment a la paret, es manté la direcció de la velocitat, canviant únicament el seu sentit, i si es mou entre dues parets perpendiculars a la velocitat el moviment es pot tractar com un problema unidimensional.

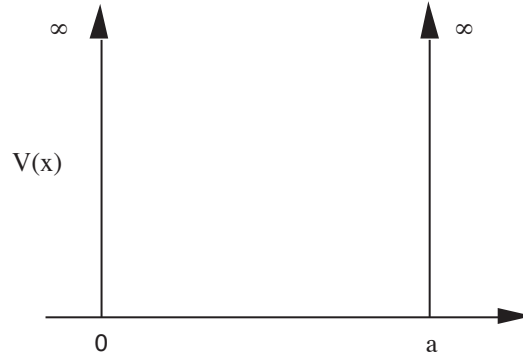


Figura 3.3: Energia potencial d'una partícula en una caixa de potencial unidimensional d'amplitud a .

El **tractament quàntic** d'aquest problema unidimensional és molt senzill, i la seva extensió al cas d'una caixa de potencial tridimensional amb forma de paral·lelepípede rectangle es deixarà com a exercici per al lector (exercici 3.8, pàg. 134).

Considerem una partícula de massa m amb el moviment restringit a l'eix x , sotmesa a una energia potencial nul·la en l'interval $(0, a)$ i infinita fora d'aquest (fig. 3.3). El hamiltonià del sistema serà:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x),$$

on

$$\left. \begin{aligned} V(x) &= 0 && \text{per a } x \in (0, a) \\ V(x) &= \infty && \text{per a } x \notin (0, a) \end{aligned} \right\} \quad (3.9)$$

L'equació de Schrödinger constarà de dues parts:

$$\text{per a } x \in (0, a) : -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \Phi}{dx^2} = E \Phi, \quad (3.10)$$

$$\text{per a } x \notin (0, a) : -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \Phi}{dx^2} + \infty \Phi = E \Phi. \quad (3.11)$$

Considerarem primer la segona part. l'equació (3.11) implica que la funció d'ona s'ha d'anul·lar fora de l'interval $(0, a)$. En efecte, l'energia potencial (3.9) constitueix una idealització de pous de potencial més realistes que prenen valors elevats, però finits, fora de l'interval $(0, a)$:

$$\left. \begin{aligned} V(x) &= 0 && \text{per a } x \in (0, a) \\ V(x) &= V_0 && \text{per a } x \notin (0, a) \end{aligned} \right\} \quad (3.12)$$

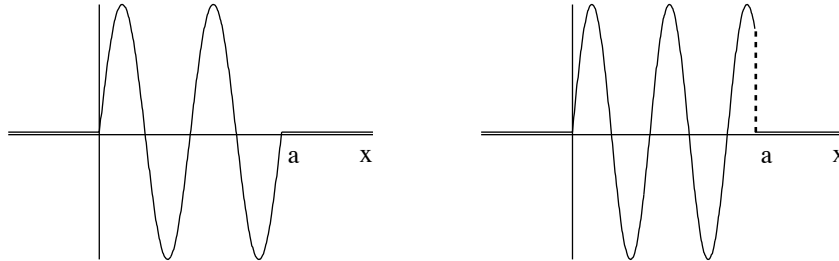


Figura 3.4: Representació d’una funció $\Phi(x)$ igual a $N \sin kx$ en el interval $(0, a)$ i nul·la fora d’aquest. (a) Cas en què ka/π és enter i (b) cas en què no ho és.

de manera que l’eq. (3.11) haurà d’entendre’s com a límit, quan V_0 tendeix a ∞ , de l’equació:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Phi}{dx^2} + V_0\Phi = E\Phi \quad \text{per a } x \notin (0, a).$$

Si el valor de V_0 és molt més gran que l’energia total del sistema podem negligir $E\Phi$ davant de $V_0\Phi$ i expressar així $\Phi(x)$ en la forma

$$\Phi(x) = \frac{1}{V_0} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Phi}{dx^2} \quad \text{per a } x \notin (0, a).$$

El primer postulat exigeix la continuïtat de la derivada segona de la funció d’ona $d^2\Phi/dx^2$, que haurà de mantenir-se finita. Com a conseqüència, la funció d’ona haurà de tendir a zero fora de la caixa en fer tendir V_0 a ∞ i, al límit, haurà d’anul·lar-se en aquesta zona:

$$\Phi(x) = 0 \quad \text{per a } x \notin (0, a).$$

Així doncs, les funcions dels estats estacionaris i qualsevol altra funció d’ona del sistema (que es podrà escriure com a combinació lineal de funcions estacionàries) s’hauràn d’anul·lar a l’exterior de la caixa.

L’equació de Schrödinger a l’interior de la caixa (eq. 3.10) té la mateixa forma que la de la partícula lliure (3.1), amb la diferència que la continuïtat de la funció d’ona exigeix que aquesta s’anul·li als extrems de la caixa:

$$\Phi(0) = \Phi(a) = 0.$$

De les diferents funcions pròpies de l’operador energia cinètica corresponents a un valor propi determinat E (eqs. 3.3 i 3.4), únicament la funció $\sin(kx)$ s’anul·la a l’origen (fig. 3.4), de manera que la forma de $\Phi(x)$ a l’interior de la caixa ha de ser

$$\Phi(x) = N \sin(kx),$$

on el paràmetre k està relacionat amb el valor propi E mitjançant l'eq. (3.2):

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (3.13)$$

La funció $\sin(kx)$ no s'anul·la a $x = a$ excepte per a valors molt concrets del paràmetre k (fig. 3.4), de manera que la continuïtat de la funció d'ona en aquest punt restringeix els valors que pot prendre k :

$$\sin(ka) = 0 \implies ka = n\pi \quad \text{amb } n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (3.14)$$

El valor $n = 0$ condueix a una funció idènticament nul·la, per la qual cosa s'ha de descartar (si no hi hagués densitat de probabilitat en cap punt de l'eix x , la partícula no es trobaria enlloc!). A més, els valors negatius d' n no condueixen a funcions linealment independents de les que s'obtenen per als valors positius corresponents, ja que $\sin(-kx) = -\sin(kx)$. Així doncs, n'hi haurà prou amb considerar valors naturals d' n en l'eq. (3.14):

$$k = \frac{n\pi}{a} \quad \text{amb } n = 1, 2, \dots$$

Aquesta limitació en els valors de k restringeix els valors propis (3.13) del hamiltonià a un conjunt discret:

$$E_n = \frac{n^2 \hbar^2 \pi^2}{2ma^2} = \frac{n^2 \hbar^2}{8ma^2} \quad \text{amb } n = 1, 2, \dots, \quad (3.15)$$

de manera que l'energia total de la partícula estarà quantitzada (vegeu la secció 2.5), a diferència del que succeeix amb l'energia clàssica (eq. 3.8), (fig. 3.5).

Atès que els valors negatius de k no representen estats diferents dels que corresponen als valors positius, desapareix la doble degeneració que presentaven els nivells d'energia de la partícula lliure, de manera que, per a cada valor del nombre quàntic n , tindrem un únic nivell energètic E_n i un únic estat estacionari $\Phi_n(x)$, la forma del qual, en l'interior de la caixa, és:

$$\Phi_n(x) = N \sin \frac{n\pi x}{a}.$$

L'espectre del hamiltonià és, doncs, discret i no degenerat. La constant de normalització de les funcions d'ona Φ_n es determina com de costum:

$$1 = \langle \Phi_n | \Phi_n \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \{\Phi_n(x)\}^* \Phi_n(x) dx = N^2 \int_0^a \sin^2 \frac{n\pi x}{a} dx.$$

Amb l'ajut de la relació trigonomètrica $2 \sin^2 \alpha = 1 - \cos 2\alpha$ (vegeu l'apèndix D) es resol immediatament la integral anterior:

$$1 = N^2 \int_0^a \frac{1}{2} \left(1 - \cos \frac{n\pi x}{a} \right) dx = N^2 \frac{a}{2},$$

de manera que la constant de normalització serà

$$N = \sqrt{\frac{2}{a}}.$$

L'expressió completa de les funcions d'ona estacionàries serà, doncs,

$$\Phi_n(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a} & \text{per a } x \in (0, a) \\ 0 & \text{per a } x \notin (0, a) \end{cases} \quad \text{amb } n = 1, 2, \dots \quad (3.16)$$

En la fig. 3.6 es representen les funcions d'ona dels quatre primers nivells energètics. Observeu que les funcions d'ona successives són, alternativament, simètriques i antisimètriques respecte del punt mig de la caixa ($x = a/2$). Tal com es veurà en l'exercici 3.14 (pàg. 150), això és conseqüència del fet que l'energia potencial és una funció parella si es pren l'origen de coordenades en aquell punt (vegeu l'exercici següent).

Exercici 3.2

Comproveu que, si desplacem l'origen de coordenades al punt $x = a/2$, les funcions d'ona dels estats estacionaris de la partícula en una caixa de potencial d'amplada a passen a ser funcions alternativament parelles i senars d' x .

Resultats:

$$\Phi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \cos \frac{n\pi x}{a} \quad \text{per a } x \in \left(-\frac{a}{2}, \frac{a}{2}\right) \text{ i } n = 1, 3, \dots;$$

$$\Phi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a} \quad \text{per a } x \in \left(-\frac{a}{2}, \frac{a}{2}\right) \text{ i } n = 2, 4, \dots;$$

$$\Phi_n(x) = 0 \quad \text{per a } x \notin \left(-\frac{a}{2}, \frac{a}{2}\right).$$

Exercici 3.3

Donada una partícula de massa m en un estat estacionari qualsevol d'una caixa de potencial unidimensional orientada segons la direcció de l'eix x amb límits 0 i a ,

a) calculeu el valor esperat de la posició;

b) calculeu la probabilitat de trobar una partícula en la meitat central de la caixa ($\frac{a}{4} \leq x \leq \frac{3a}{4}$) i analitzeu la dependència del resultat amb el nombre quàntic n ;

c) comproveu que les funcions d'ona de l'estat fonamental i del primer estat excitat de la partícula són ortogonals, calculant explícitament el producte escalar entre elles.

Resultats: a) $a/2$; b) $\frac{1}{n\pi} + \frac{1}{2}$ per a $n = 1, 5, \dots$; $-\frac{1}{n\pi} + \frac{1}{2}$ per a $n = 3, 7, \dots$; $\frac{1}{2}$ per a n parell.

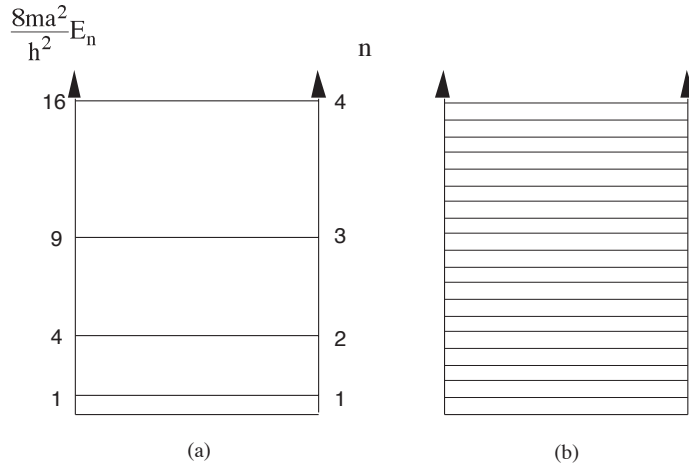


Figura 3.5: Nivells d’energia quàntica (a) i clàssica (b) d’una partícula en una caixa de potencial unidimensional d’amplada a .

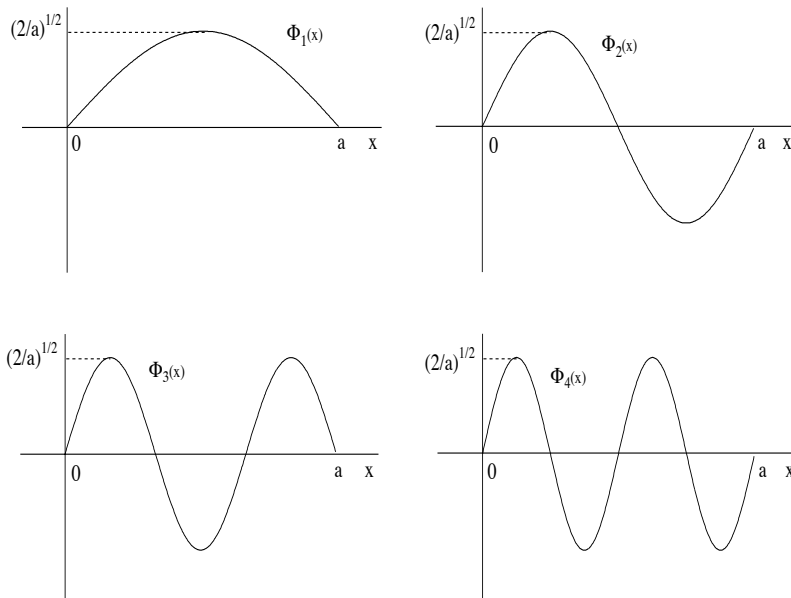


Figura 3.6: Funcions d’ona dels quatre estats estacionaris d’energies més baixes d’una caixa de potencial unidimensional d’amplada a .

Comparem els resultats obtinguts amb els de la descripció clàssica. Ja hem comentat que l'energia clàssica del sistema pot prendre qualsevol valor real positiu (eq. 3.8) i, en canvi, l'energia quàntica només pot prendre el conjunt discret de valors donat per l'expressió (3.15). A més, el valor mínim de l'energia clàssica és zero (partícula en repòs), mentre que el de l'energia quàntica és diferent de zero:

$$E_1 = \frac{h^2}{8ma^2}. \quad (3.17)$$

En l'apartat 3.7.1 donarem una justificació d'aquest fet. Pel que fa a la quantització de l'energia, la discrepància amb la mecànica clàssica desapareix quan s'apliquen ambdós formalismes a un sistema macroscòpic, ja que la mecànica quàntica tendeix cap a la clàssica per a masses, dimensions i energies elevades. En efecte, tal com es comprova en l'exercici 3.4 (pàg. 104), els nivells d'energia que corresponen a una caixa de potencial de característiques macroscòpiques tenen valors enormes del nombre quàntic n . A primera vista, la convergència cap al resultat clàssic no és evident, ja que la separació entre nivells consecutius augmenta amb el valor d' n (fig. 3.5):

$$\Delta E_n \equiv E_{n+1} - E_n = \frac{(n+1)^2 h^2}{8ma^2} - \frac{n^2 h^2}{8ma^2} = \frac{(2n+1)h^2}{8ma^2}.$$

No obstant això, aquesta separació creix linealment amb n , mentre que l'energia augmenta quadràticament i el quocient entre ambdues magnituds, és a dir, la separació *relativa*, tendeix a zero com $2/n$:

$$\frac{\Delta E_n}{E_n} = \frac{2n+1}{n^2} \xrightarrow{n \rightarrow \infty} 0.$$

D'aquesta manera, tot i que la diferència entre les energies de l'estat fonamental i el primer estat excitat d'una partícula en una caixa és el triple de la primera d'elles,

$$\frac{\Delta E_1}{E_1} = 3,$$

la diferència relativa entre dos nivells consecutius d'una pilota en una pista d'esquaix és de l'ordre de 10^{-34} (exercici 3.4 b, pàg. 104). Cap dispositiu de mesura és capaç d'apreciar una part en 10^{-34} , cosa que explica que la discretització de l'energia passés desapercibuda durant tant de temps.²

Existeixen, però, sistemes macroscòpics en els quals la discretització de l'energia determina propietats força interessants. És el cas dels “pous quàntics”, utilitzats, per exemple, per a la detecció de radiació infrarroja.³ Aquestes estructures estan formades per capes de semiconductors, algunes de les quals són molt fines (contenen unes poques capes d'àtoms). La variació de l'energia potencial

²Una descripció realista dels estats quàntics d'aquest sistema macroscòpic s'hauria de fer mitjançant funcions d'ona de tipus no estacionari —com ara els paquets d'ones descrits en l'apèndix L— atès que hi ha una evident dependència temporal de les seves propietats dinàmiques.

³E. Rosencher, “Los pozos cuánticos y la detección infrarroja”, *Mundo Científico* **131**, 32 (1993).

dels electrons de conducció segons la direcció perpendicular a les superfícies de separació entre capes es pot aproximar força bé mitjançant una funció esglaonada, tal com la que es representa a la fig. 3.7. Aquesta funció conté pous d'energia

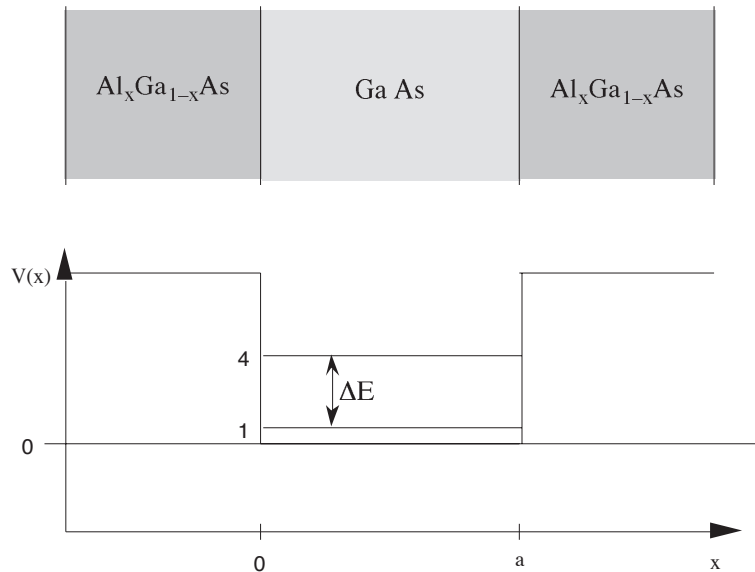


Figura 3.7: Representació aproximada de l'energia potencial d'un electró de conducció d'un pou quàntic segons la coordenada perpendicular a les superfícies de les capes de semiconductors.

potencial amb nivells d'energia discrets i, tot i que la profunditat dels pous no és infinita, la separació entre els corresponents nivells d'energia discrets depèn inversament de l'amplada del pou (el gruix de la capa corresponent), com passava en el cas de la caixa de potencial (eq. 3.15). Aquesta separació es controla amb força precisió variant el gruix de les capes i la seva composició, cosa que permet ajustar la freqüència dels fotons que pot absorbir el sistema en passar d'un nivell a l'immediatament superior i, d'aquesta manera, seleccionar l'energia dels fotons que volem detectar (ΔE en la fig. 3.7).

Comparem ara les densitats de probabilitat clàssica i quàntica. La constància de la velocitat quan la partícula es mou al llarg de la caixa condueix a una densitat de probabilitat clàssica constant en l'interval $(0, a)$ (fig. 3.9 b). En efecte, si tinguéssim moltes caixes idèntiques amb la mateixa energia i féssim fotografies instantànies de cada una d'elles, trobaríem una distribució de posicions uniforme, $\rho(x) = \text{constant}$, sobre l'interval $(0, a)$; el valor d'aquesta constant s'obté emprant

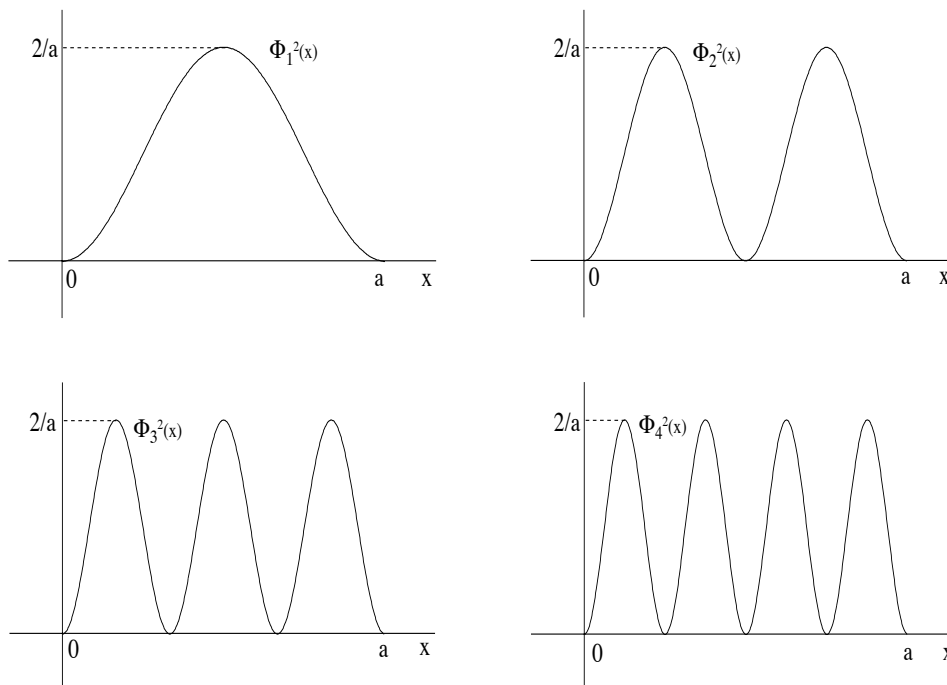


Figura 3.8: Densitats de probabilitat dels quatre estats estacionaris d’energies més baixes d’una caixa de potencial unidimensional d’amplada a .

la condició de normalització:⁴

$$\int_0^a \rho dx = 1 \implies \rho = \frac{1}{a}.$$

Les densitats de probabilitat mostrades a la fig. 3.8 difereixen notablement d’aquest comportament: en l’estat fonamental, per exemple, trobem una densitat molt més gran en la zona central que en les proximitats dels extrems de la caixa. A més, les densitats quàntiques presenten punts de densitat de probabilitat nul·la, anomenats *nodes*, el nombre dels quals augmenta en passar d’un nivell energètic a l’immediatament superior.⁵ Aquestes discrepàncies entre els comportaments clàssic i quàntic desapareixen en el límit $n \rightarrow \infty$: el nombre de nodes que

⁴Com hem comentat abans, la descripció més adequada d’una partícula que es comporta clàssicament s’obté mitjançant un paquet d’ones no estacionari el màxim del qual es mou amb velocitat constant, i la densitat de probabilitat clàssica esmentada en el text seria la mitjana de la densitat de probabilitat del paquet sobre un interval de temps suficientment llarg. Tornarem a aquesta qüestió quan estudiem l’oscil·lador harmònic.

⁵L’augment del nombre de nodes en augmentar l’energia dels estats estacionaris està relacionat amb l’augment de l’energia cinètica: a major nombre de nodes, major haurà de ser la curvatura de la funció d’ona entre nodes consecutius, i l’operador energia cinètica aplicat sobre la funció d’ona proporciona la curvatura (o derivada segona) d’aquesta en cada punt.

presenta la densitat de probabilitat quàntica en l'interval $(0, a)$ creix com n i la intensitat dels màxims de $|\Phi_n(x)|^2$ entre cada parell de nodes consecutius és $2/a$, de manera que, per als valors d' n que es donen en els sistemes macroscòpics, les oscil·lacions de la densitat de probabilitat són tan estretes que resulta impossible distingir entre la posició d'un node i la dels màxims adjacents (fig. 3.9 a i exercici 3.4 c). La densitat de probabilitat que detectarem serà, doncs, la mitjana de la

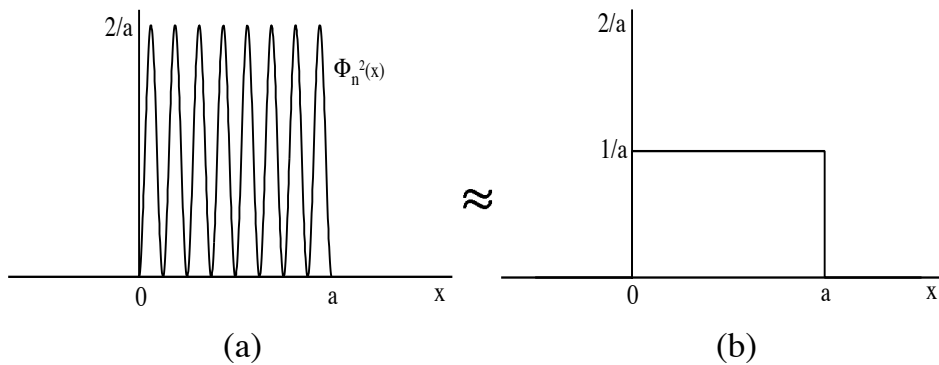


Figura 3.9: Densitat de probabilitat d'una partícula en un estat estacionari de nombre quàntic elevat d'una caixa de potencial unidimensional (a) i densitat clàssica (b).

funció $|\Phi_n(x)|^2$ sobre l'interval $(0, a)$, el qual coincideix, precisament, amb $1/a$:

$$\frac{1}{a} \int_0^a |\Phi_n(x)|^2 dx = \frac{\langle \Phi_n | \Phi_n \rangle}{a} = \frac{1}{a}.$$

L'apartat b de l'exercici 3.3 (pàg. 99) mostra un resultat que està d'acord amb la discussió anterior: la probabilitat de trobar una partícula a la meitat central de la caixa oscil·la entorn del valor 0,5 en variar n i tendeix a aquest valor quan $n \rightarrow \infty$.

Exercici 3.4

Una pilota d'esquaix té una massa aproximada de 24 g.

- a) Calculeu la seva energia cinètica quan es mou a una velocitat de 30 m/s.
- b) Assimilant la pilota a una partícula en una caixa unidimensional de 9,75 m (amplada aproximada d'una pista d'esquaix), calculeu el valor del nombre n i la separació relativa entre nivells consecutius que correspon a aquest valor d' n .
Suggeriment: Tingueu en compte que $\Delta E_n / E_n \approx 2/n$ per a valors grans d' n .
- c) Quina separació hi ha entre dos nodes consecutius de $\Phi_n(x)$ per al valor d' n trobat en l'apartat anterior?

Resultats: a) 10,8 J; b) $2,12 \times 10^{34}$; $9,44 \times 10^{-35}$; c) $4,60 \times 10^{-34}$ m.

Exercici 3.5

Calculeu les indeterminacions en la posició i el moment d'una partícula en un estat estacionari qualsevol Φ_n d'una caixa de potencial unidimensional d'amplada a .

Resultats: $\Delta_n x = a\sqrt{(1/12) - (1/2\pi^2 n^2)}$; $\Delta_n p = n\pi\hbar/a$.

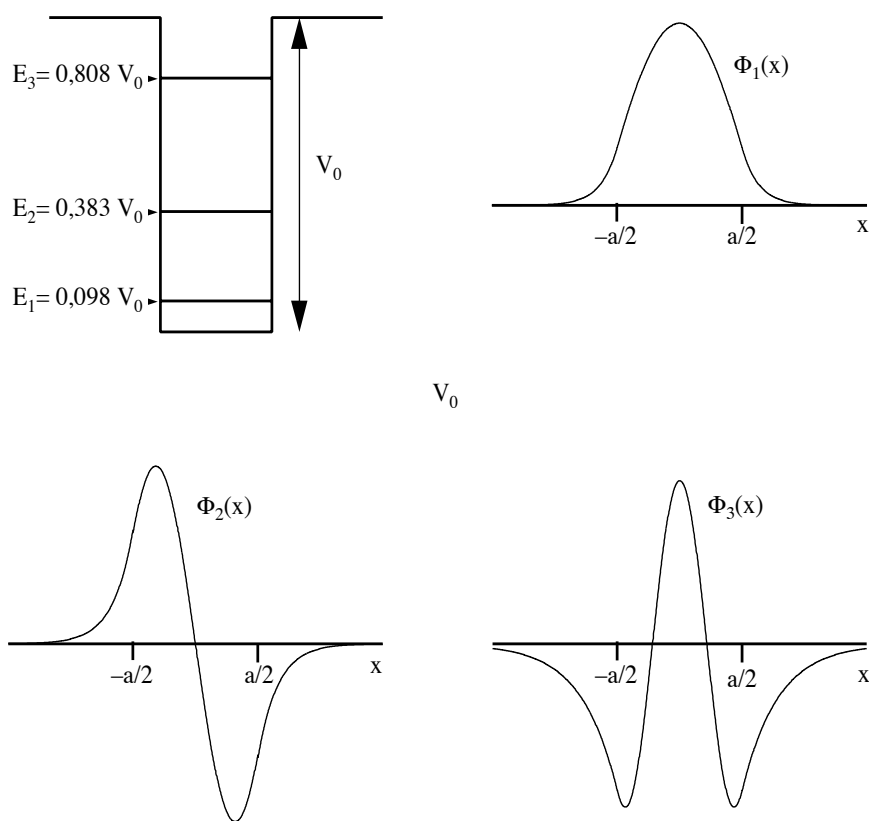


Figura 3.10: Energies i funcions d'ona dels tres primers nivells d'una partícula de massa m en un pou de potencial unidimensional d'amplada a i profunditat $V_0 = 32\hbar^2/ma^2$.

La caixa de potencial és un sistema que incompleix alguns dels requisits imposats en els postulats, la qual cosa, de forma anàloga al cas de la partícula lliure, és conseqüència del caràcter idealitzat del problema. Així, les funcions d'ona (3.16) no són derivables dues vegades en els extrems de la caixa, com exigeix el primer postulat, ja que la seva primera derivada és discontinua en aquests punts a causa del canvi bruscat de pendent que

experimenta $\Phi_n(x)$. Això no passaria en un problema més realista: els estats estacionaris d'una partícula en un *pou de potencial* de profunditat finita V_0 (eqs. 3.12) tenen ([Eisberg] §6-7) funcions d'ona amb derivada contínua en tot l'eix x , i que decauen exponencialment quan $x \rightarrow \pm\infty$ (fig. 3.10), i només en el límit $V_0 \rightarrow \infty$ es perd la continuïtat de la derivada d'aquestes funcions en els punts 0 i a . D'altra banda, per tal que el hamiltonià de la caixa sigui hermític, ha de restringir-se el conjunt de funcions sobre les quals actua (el seu *domini*) a les que s'anul·len fora de l'interval $(0, a)$ i, en consonància amb això, les funcions pròpies d'aquest operador només formen un conjunt complet en l'espai format per aquell tipus de funcions. Restringint l'espai de Hilbert del sistema al format per les funcions definides sobre $(0, a)$ s'eviten els problemes matemàtics al·ludits i la caixa compleix tots els requisits dels postulats. Malgrat això, és il·lustratiu, des d'un punt de vista físic, tractar la caixa com un cas límit de pous de potencial finit amb funcions d'ona esteses per tot l'eix real, la qual cosa permet apreciar el motiu físic pel qual les seves funcions d'ona han d'anul·lar-se fora de l'interval $(0, a)$.

3.3 Estats lligats i no lligats

En la secció anterior hem vist que la quantització de l'energia total d'una partícula en una caixa de potencial apareix en imposar a la funció d'ona la segona condició de continuïtat (eq. (3.14), pàg. 98), que és la que obliga aquesta funció a anul·lar-se fora d'un interval finit, confinant la partícula a la regió finita $(0, a)$. En efecte, si només existís una paret d'energia potencial en l'origen de coordenades (fig. 3.11):

$$\begin{aligned} V(x) &= 0 && \text{per a } x > 0 \\ V(x) &= \infty && \text{per a } x < 0 \end{aligned}$$

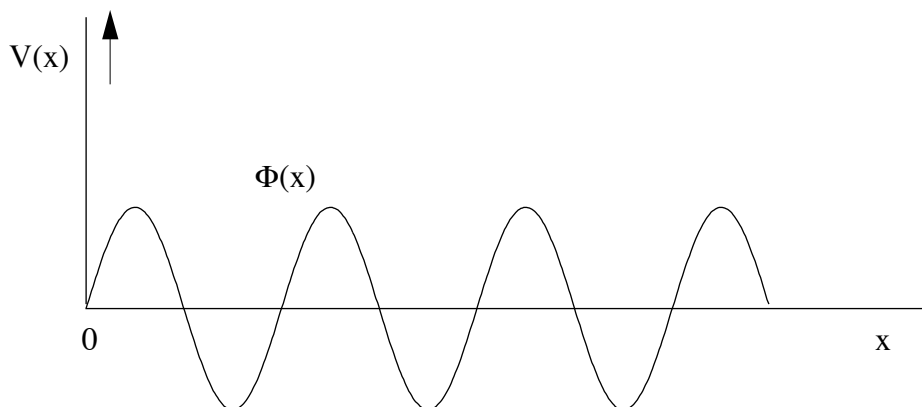


Figura 3.11: Energia potencial i funció d'ona d'una partícula que incideix sobre una paret de potencial infinit.

hi hauria una sola condició de continuïtat en $x = 0$, i qualsevol funció del tipus

$$\Phi_k(x) = \left\{ \begin{array}{ll} \sin kx & \text{per a } x > 0 \\ 0 & \text{per a } x < 0 \end{array} \right\} \quad \text{amb } k \text{ real}$$

seria una solució de l'equació de Schrödinger. La partícula podria moure's en tot el semieix $x > 0$, i l'espectre d'energies seria continu i igual al d'una partícula lliure. A més, la densitat de probabilitat dels estats estacionaris no tendiria a zero quan $x \rightarrow \infty$, de manera que les funcions d'ona corresponents no serien normalitzables.

Els fets anteriors són generals: en qualsevol sistema, *els estats estacionaris amb funcions d'ona que corresponen a l'espectre discret del hamiltonià* (és a dir, l'energia total dels quals està quantitzada) *són normalitzables i representen estats lligats*, en el sentit que les partícules del sistema es mantenen en tot moment properes a algun punt fix d'un sistema de referència inercial. En canvi, *les funcions pròpies del hamiltonià que corresponen a valors propis de l'espectre continu* (és a dir, energies totals no quantitzades) *no són normalitzables i representen estats no lligats*, en els quals el moviment d'una o més partícules del sistema no està confinat a una regió finita de l'espai. Aquest estats no són físicament realitzables, atès que no es pot mesurar exactament una energia contínua. Tal com hem vist en estudiar la partícula lliure (secció 3.1), per tal d'obtenir una descripció més realista dels estats no lligats s'ha de recórrer a funcions d'ona del tipus paquet d'ones, les quals no són pròpies del hamiltonià, són normalitzables, i es troben localitzades, a cada instant, en una zona afitada de l'espai (apèndix L).

Considerem, de nou, una partícula en un pou de potencial unidimensional de profunditat finita V_0 (fig. 3.10). Els nivells d'energia inferior a V_0 corresponen a estats lligats, ja que la densitat de probabilitat tendeix ràpidament a zero fora de l'interval $(0, a)$ i, en conseqüència, el moviment de la partícula es troba restringit a les proximitats de l'interval $(0, a)$. El nombre d'estats lligats del sistema i l'energia de cada un d'ells dependrà de l'amplada i la profunditat del pou ([Eisberg] Ap. G). Els nivells amb energies superiors a la profunditat del pou formen un continu d'estats no lligats en els quals la densitat de probabilitat no tendeix a zero en allunyar-nos de l'interval $(0, a)$. En aquests estats (o, més pròpiament, en els estats descrits per paquets d'ones construïts a partir d'ells) la partícula es mourà al llarg de tot l'eix x , com ocorre quan s'acosta al pou amb certa energia cinètica inicial, el travessa sense quedar-hi atrapada i continua allunyant-se indefinidament del pou.

Hi ha potencials pels quals no existeixen estats lligats, com succeeix amb un pou molt poc profund amb una paret infinita (fig. 3.12 a) o amb una barrera d'energia potencial (fig. 3.12 b).

Els estats no lligats juguen un paper crucial en els processos d'ionització i dissociació i en les col·lisions intermoleculares, que intervenen en la major part de les etapes elementals de les reaccions químiques. L'estudi d'aquests processos forma part d'una branca de la química física que s'anomena *dinàmica molecular*, i que no tractarem aquí. Els estats interns dels àtoms i les molècules estables són estats lligats i el seu estudi constitueix l'objectiu principal d'aquest text.

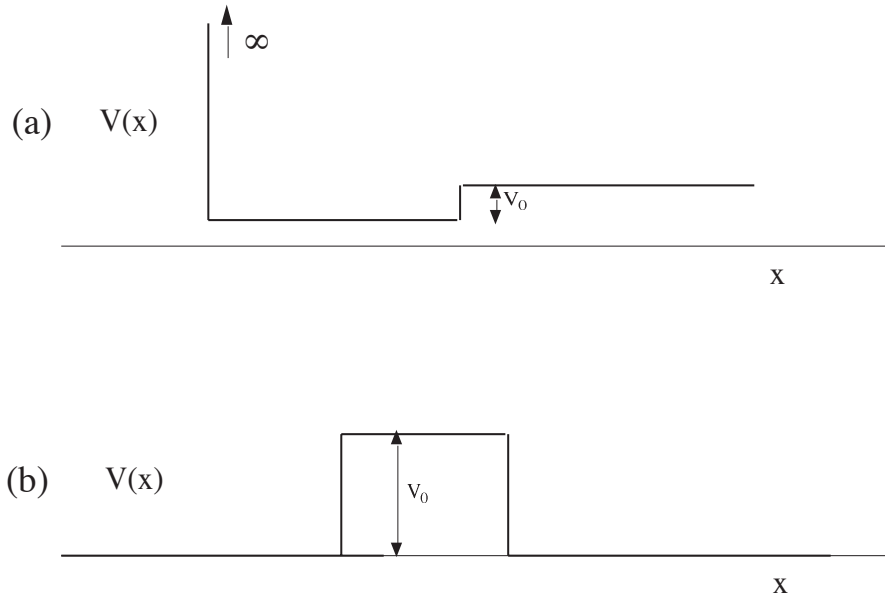


Figura 3.12: Dues energies potencials que no presenten estats lligats.

3.4 Oscil·lador harmònic unidimensional

Anomenem *oscil·lador harmònic unidimensional* al sistema constituït per una partícula que està restringida a moure's sobre un eix (que prendrem com a eix x) i sotmesa a una força proporcional a la distància a un punt de l'eix i dirigida cap a aquest punt (que prendrem com a origen de coordenades):

$$F_x = -kx,$$

on k és la *constant de força* de l'oscil·lador. L'energia potencial que correspon a aquesta força és, prenent el zero de l'escala en l'origen de coordenades,

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2,$$

com es comprova fàcilment derivant aquesta expressió.

L'estudi clàssic d'aquest sistema condueix a un moviment oscil·latori

$$x = A \sin(2\pi\nu t + b)$$

d'amplitud A i freqüència

$$\nu \equiv \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \tag{3.18}$$

(b és una constant de fase arbitrària). L'energia cinètica s'anul·la en els punts de retorn $x = \pm A$, de manera que l'energia total E coincideix amb la potencial en

aquests punts:

$$E = \frac{1}{2}kA^2 \quad (3.19)$$

i

$$A = \sqrt{\frac{2E}{k}}. \quad (3.20)$$

La conservació de l'energia total

$$E = T + V = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2 \quad (3.21)$$

implica l'acceleració de la partícula quan s'acosta a l'origen de coordenades (T augmenta quan V disminueix) i la desacceleració quan s'allunya d'aquest punt. La partícula no pot moure's fora de l'interval $(-A, A)$, ja que l'energia total hauria de ser inferior a la potencial i això implicaria una energia cinètica negativa:

$$T = E - V = \frac{1}{2}k(A^2 - x^2) < 0 \quad \text{per a } |x| > A. \quad (3.22)$$

Per procedir al **tractament quàntic** del problema, començarem escrivint l'operador hamiltonià, que correspon a l'energia total (3.21):

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2}{dx^2} - \alpha^2 x^2 \right),$$

on hem introduït el paràmetre α , definit com:

$$\alpha \equiv \frac{\sqrt{km}}{\hbar} = \frac{2\pi\nu m}{\hbar}. \quad (3.23)$$

L'equació de Schrödinger

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2\Phi}{dx^2} - \alpha^2 x^2 \Phi \right) = E\Phi \quad (3.24)$$

es pot resoldre per un mètode aplicable a moltes equacions diferencials similars que apareixen en problemes mecanoquàntics senzills. Es tracta de buscar una funció $f(x)$ que permeti expressar la solució com a producte d' $f(x)$ per a una sèrie de potències d' x :

$$\Phi(x) = f(x) \sum_{i=0}^{\infty} c_i x^i \quad (3.25)$$

els coeficients (c_i) de la qual siguin fàcils de calcular. El requisit de normalitzabilitat de $\Phi(x)$ obliga que la sèrie tingui un nombre finit de termes, és a dir, que es redueixi a un polinomi. Això només té lloc per a certs valors d' E , la qual cosa condueix a la quantització de l'energia total del sistema ([Levine I] §4.2):

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu, \quad \text{amb } n = 0, 1, 2, \dots, \quad (3.26)$$

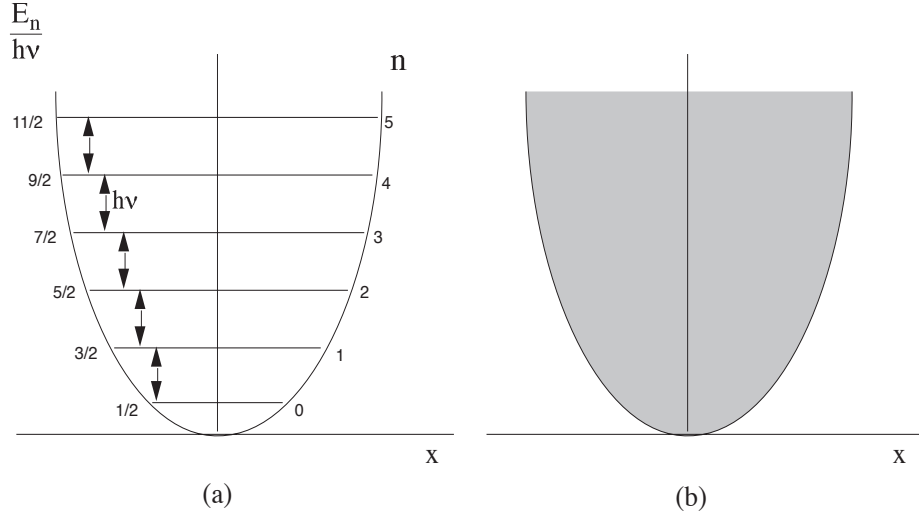


Figura 3.13: Energia potencial $V(x)$ i nivells d’energia quàntics (a) i clàssics (b) d’un oscil·lador harmònic unidimensional de freqüència ν .

on ν és la freqüència clàssica de l’oscil·lador (eq. 3.18). Aquestes energies constitueixen una successió infinita de nivells equiespaiats amb separació $h\nu$ entre nivells consecutius (fig. 3.13 a). L’energia de l’estat fonamental és diferent de zero:

$$E_0 = \frac{1}{2}h\nu,$$

i s’acostuma a anomenar *energia de punt zero*. Aquest fet es justificarà, junt amb el cas anàleg de la caixa de potencial, en l’apartat 3.7.1. Observem que la separació entre nivells energètics consecutius augmenta amb la constant de força:

$$E_{n+1} - E_n = h\nu = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}},$$

que és una mesura de la curvatura de la funció energia potencial (fig. 3.14):

$$k = \frac{d^2V}{dx^2}.$$

La substitució de (3.25) en (3.24), junt amb (3.26), condueix, després d’una certa elaboració ([Levine I] §4.2.), a l’expressió següent per a la funció d’ona $\Phi_n(x)$ corresponent a cada valor E_n :

$$\Phi_n(x) = (2^n n!)^{-1/2} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\alpha x^2/2} H_n(\alpha^{1/2} x), \quad (3.27)$$

on n és un nombre quàntic que pot prendre qualsevol valor enter positiu, inclòs el zero, $(2^n n!)^{-1/2} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4}$ és una constant de normalització, $e^{-\alpha x^2/2}$ és la funció

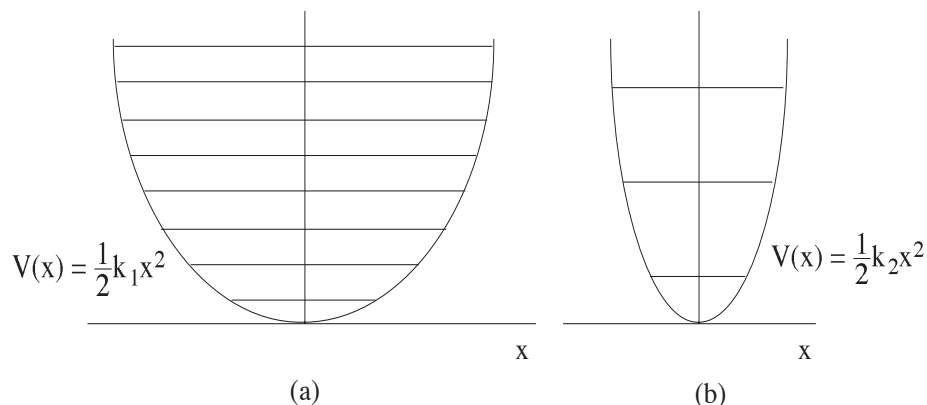


Figura 3.14: Energia potencial i nivells d’energia de dos oscil·ladors harmònics unidimensionals amb constants de força petita (a) i gran (b), respectivament.

$f(x)$ i H_n és un polinomi de grau n conegut com a *polinomi d’Hermite*:

$$H_n(y) = (-1)^n e^{y^2} \frac{d^n e^{-y^2}}{dy^n}. \quad (3.28)$$

Com que hi ha una sola funció pròpia per a cada valor de l’energia, aquests són no degenerats.

El factor exponencial $e^{-\alpha x^2/2}$ no s’anul·la en tot l’eix x , de manera que els nodes de cada funció $\Phi_n(x)$ coincidiran amb les arrels del polinomi H_n . Es pot demostrar que aquest polinomi té n arrels reals, de manera que el nombre de nodes de les funcions d’ona estacionàries de l’oscil·lador augmentarà d’un en un amb l’energia, tal com ocorre en la caixa de potencial unidimensional. Aquest fet és característic dels estats estacionaris lligats de qualsevol partícula que tingui el moviment restringit a un eix. A més, l’estat fonamental d’aquests sistemes no té nodes (excepte en punts d’energia potencial infinita), de manera que el nombre de nodes coincidirà amb el grau d’excitació de l’estat.

Per a l’estat fonamental ($n = 0$) el polinomi (3.28) té grau zero, és a dir, és una constant:

$$H_0(y) = e^{y^2} e^{-y^2} = 1,$$

i l’eq. (3.27) condueix a una expressió que resultarà familiar al lector:

$$\Phi_0(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\alpha x^2/2}. \quad (3.29)$$

Aquesta funció és positiva i decreix a mesura que ens allunyem de l’origen, tendint assíptotícament cap a zero (fig. 3.15). Per a $n = 1$,

$$H_1(y) = (-1)e^{y^2} \frac{de^{-y^2}}{dy} = 2y,$$

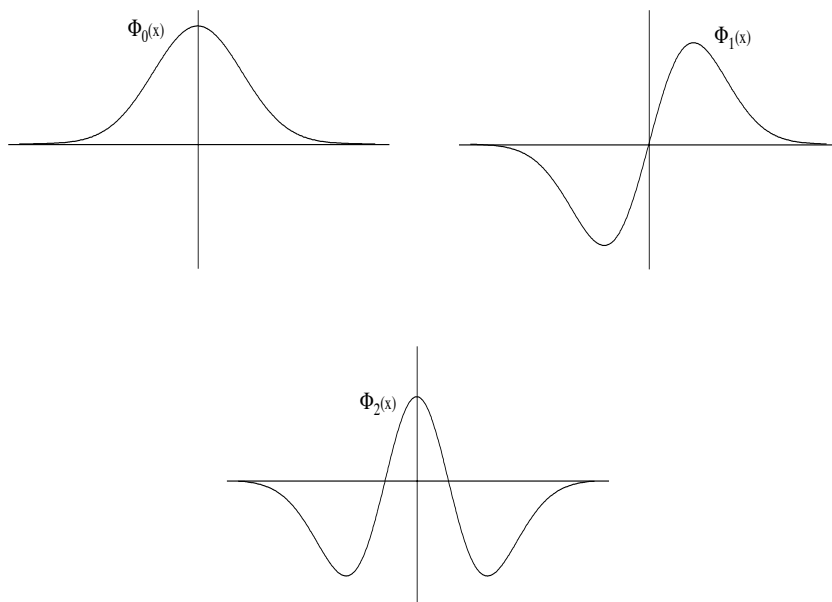


Figura 3.15: Funcions d’ona dels tres estats estacionaris d’energies més baixes d’un oscil·lador harmònic unidimensional.

i la funció d’ona corresponent

$$\Phi_1(x) = 2^{-1/2} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\alpha x^2/2} 2\alpha^{1/2} x = \left(\frac{4\alpha^3}{\pi}\right)^{1/4} x e^{-\alpha x^2/2} \quad (3.30)$$

presenta un node en $x = 0$ (fig. 3.15). Per a $n = 2$,

$$H_2(y) = e^{y^2} \frac{d^2 e^{-y^2}}{dy^2} = 2 - 4y^2$$

i la funció d’ona

$$\Phi_2(x) = 8^{-1/2} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\alpha x^2/2} (2 - 4\alpha x^2) = \left(\frac{\alpha}{4\pi}\right)^{1/4} e^{-\alpha x^2/2} (1 - 2\alpha x^2) \quad (3.31)$$

presenta nodes en els punts

$$x = \pm \frac{1}{\sqrt{2\alpha}},$$

(fig. 3.15), i així successivament.

D’acord amb el caràcter parell de l’energia potencial (exercici 3.14, pàg. 150), la funció d’ona de l’estat fonamental és parella, i les dels successius estats excitats són senars i parelles, alternativament.

Els resultats del tractament quàntic de l'oscil·lador difereixen en diversos aspectes dels del clàssic. Com en la caixa de potencial, l'energia total quàntica està quantitzada i el seu valor mínim és > 0 ; el tractament clàssic, en canvi, condueix a un continu de valors que inclou el zero (fig. 3.13 b), ja que, en l'expressió (3.19), l'amplitud A amb què fem oscil·lar la partícula pot prendre qualsevol valor real ≥ 0 . Com en la caixa, la discretització de l'energia resulta imperceptible per als enormes valors d' n que corresponen a oscil·ladors macroscòpics, ja que

$$\frac{\Delta E_n}{E_n} = \frac{(n + 1 + \frac{1}{2})h\nu - (n + \frac{1}{2})h\nu}{(n + \frac{1}{2})h\nu} = \frac{1}{n + \frac{1}{2}} \xrightarrow{n \rightarrow \infty} 0.$$

En l'oscil·lador clàssic la densitat de probabilitat (feta la mitjana en el temps) és màxima en els punts de retorn, en els quals la partícula es deté per invertir la direcció del seu moviment i disminueix cap a l'origen de coordenades a causa de l'augment en la velocitat de la partícula. Aquest comportament és oposat al de la densitat de probabilitat de l'estat fonamental quàntic, el màxim del qual es troba precisament en l'origen de coordenades. Això no obstant, en augmentar el valor d' n , la densitat de probabilitat quàntica es va desplaçant cap als punts de retorn clàssics i, com en el cas de la caixa, la mitjana d'aquesta, realitzada a partir de les oscil·lacions de $\Phi_n(x)$, tendeix cap a la densitat clàssica (fig. 3.16). En realitat,

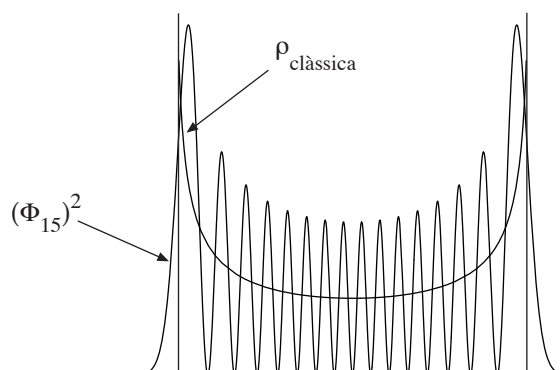


Figura 3.16: Densitat de probabilitat quàntica en un estat de nombre quàntic $n = 15$ ($(\phi_{15})^2$) i clàssica ($\rho_{clàssica}$) per a un oscil·lador harmònic unidimensional.

per obtenir una descripció clàssica realista d'un oscil·lador hauríem d'utilitzar funcions d'ona no estacionàries, ja que l'energia d'un oscil·lador macroscòpic es coneix amb un error ΔE , molt més gran que la separació energètica entre nivells consecutius. Això indica que hauríem de combinar funcions de totes les energies compreses a ΔE en un paquet d'ones (apèndix L) amb una semiamplada igual a la indeterminació en la posició, el màxim del qual es desplaçaria a la velocitat clàssica de la partícula. La mitjana temporal de la densitat de probabilitat del paquet donaria la densitat clàssica representada a la fig. 3.16. L'exercici 2.38

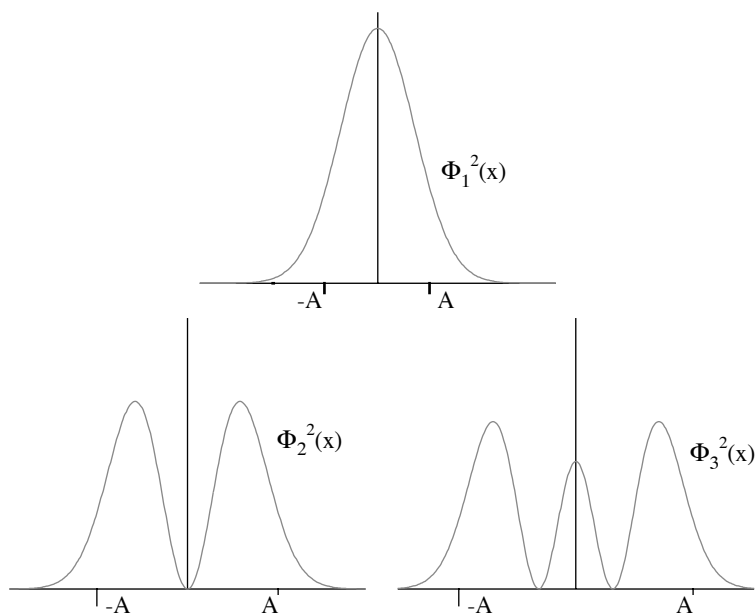


Figura 3.17: Densitats de probabilitat corresponents als tres estats estacionaris d’energies més baixes d’un oscil·lador harmònic unidimensional. L’interval $(-A, A)$ és la zona clàssicament permesa per a cada nivell.

(pàg. 88) il·lustra com es pot obtenir una densitat de probabilitat que oscil·li amb freqüència ν , combinant només dos estats estacionaris de l’oscil·lador.

L’oscil·lador harmònic il·lustra un fenomen típicament quàntic que no es presenta en la caixa de potencial: *la penetració en zones clàssicament prohibides*. Les funcions d’ona dels estats estacionaris de l’oscil·lador tendeixen asimptòticament a zero per a $x \rightarrow \pm\infty$, en lloc d’anul·lar-se fora d’un interval com succeeix en la caixa. Això implica una densitat de probabilitat no nul·la a les zones prohibides per a l’oscil·lador clàssic, que són zones on el tractament clàssic conduiria a una energia cinètica negativa (eq. 3.22):

$$x \notin [-A, A].$$

Aquest efecte no és, en absolut, negligible, si més no per als estats de menor energia de l’oscil·lador (fig. 3.17). Per exemple, la probabilitat de trobar la partícula a la zona clàssicament prohibida és, per a l’estat fonamental, d’un 16% (exercici 3.6). En augmentar el valor d’ n , aquesta probabilitat tendeix a zero i en el límit $n \rightarrow \infty$ es recupera la imatge clàssica.

Com en el cas del pou de potencial finit, el fet que les funcions d’ona dels estats estacionaris de l’oscil·lador no s’anul·lin a partir d’algun valor d’ x no impedeix que els estats que representen hagin de considerar-se lligats: el decaïment

exponencial de la densitat de probabilitat amb aquella distància fa que la funció d'ona només prengui valors rellevants en les proximitats de la zona clàssicament permesa $(-A, A)$.

Exercici 3.6

Per a un oscil·lador harmònic unidimensional de massa m , constant de força k i energia $\frac{1}{2}h\nu$,

a) comproveu que els punts clàssics de retorn són $x = \pm 1/\sqrt{\alpha}$;

b) calculeu la probabilitat que s'obtingui un valor clàssicament prohibit en mesurar la posició. *Suggeriment:* Empreu la integral (F.3) amb el canvi de variable adient per calcular la probabilitat d'obtenir una posició permesa clàssicament.

Resultat: 0,1573.

3.4.1 Significat de la penetració en zones clàssicament prohibides

La possibilitat de penetració en zones clàssicament prohibides no implica que, en un sistema quàntic, puguin obtenir-se valors negatius en mesurar l'energia cinètica: l'espectre de l'operador \hat{T} és positiu (eq. (2.44), pàg. 44), de manera que el tercer postulat limita els resultats que es poden obtenir en mesurar-la a valors positius. Aquesta aparent paradoxa es resol analitzant amb cert deteniment el canvi que es produeix en el sistema en efectuar una mesura.

Considerem un oscil·lador en el seu estat fonamental, Φ_0 . La seva energia total estarà ben definida (E_0), per la qual cosa coincidirà amb el seu valor esperat $\langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle$ (eq. 2.96), el qual pot desglossar-se en els valors esperats de les energies cinètica i potencial:

$$\begin{aligned} E_0 &= \langle \Phi_0 | (\hat{T} + \hat{V}) | \Phi_0 \rangle \\ &= \langle \Phi_0 | \hat{T} | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | \hat{V} | \Phi_0 \rangle. \end{aligned} \tag{3.32}$$

En l'estat Φ_0 la posició no està ben determinada, ja que la distribució de probabilitats corresponent $|\Phi_0(x)|^2$ s'estén sobre tot l'eix x (fig. 3.17) i, per tant, tampoc ho estarà l'energia potencial, que és funció de la posició. Aplicant l'operador \hat{T} sobre la funció Φ_0 es comprova immediatament que aquesta no n'és pròpia, de manera que l'energia cinètica tampoc estarà ben determinada. Malgrat això, si mesurem l'energia cinètica en molts oscil·ladors iguals, tots ells en el seu estat fonamental, fent posteriorment la mitjana dels resultats obtinguts, i fem el mateix amb l'energia potencial (per exemple, a partir de la mesura de la posició), la suma d'ambdues mitjanes haurà de coincidir amb E_0 (eq. 3.32), tot i que alguns dels valors obtinguts per a l'energia potencial corresponguin a posicions clàssicament prohibides ($V(x) > E$) i les energies cinètiques siguin sempre positives.

Ara bé, l'eq. (3.32) es refereix a mitjanes sobre moltes mesures, però, què passa en una mesura individual? Suposem que hem mesurat la posició i hem obtingut un valor x_1 (amb una imprecisió Δx molt petita) de tal manera que $V(x_1) > E_0$, ¿podem afirmar que l'energia cinètica de l'oscil·lador, calculada com a diferència entre la total i la potencial, és negativa?:

$$T = E_0 - V(x_1) < 0 \quad ? \tag{3.33}$$

És fàcil veure que no: una mesura de la posició amb resultat x_1 implica un canvi en l'estat del sistema (quart postulat), de tal manera que la posició quedarà molt ben determinada

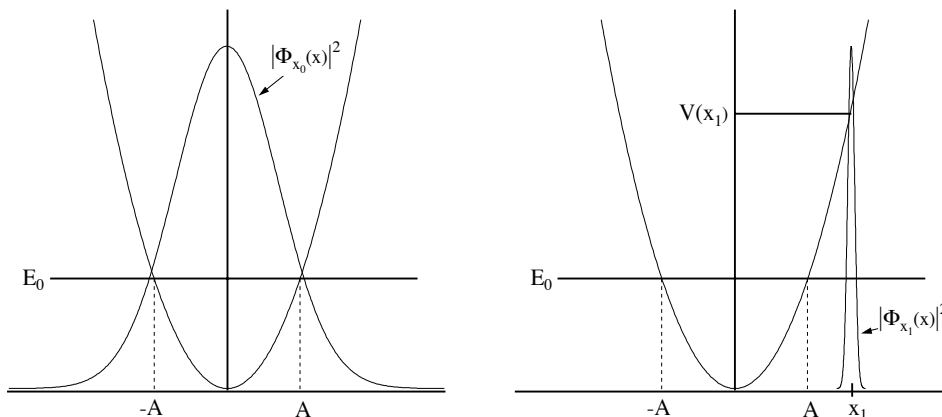


Figura 3.18: El col·lapse de la funció d’ona de l’esquerra ($\Phi_0(x)$) per efecte d’una mesura de la posició amb un resultat proper a x_1 condueix a la funció d’ona de la dreta ($\Psi_{x_1}(x)$).

en el nou estat Ψ_{x_1} , però no podem afirmar que la posició abans de fer la mesura fos x_1 ni que l’energia potencial fos $V(x_1)$ (fig. 3.18). Per tant, l’equació (3.33) no pot aplicar-se a l’estat anterior al mesurament (Φ_0), i tampoc després, ja que expressa T com a diferència entre una propietat de l’estat Φ_0 i una altra de l’estat Ψ_{x_1} . La funció d’ona després de la mesura, Ψ_{x_1} , haurà de tendir a zero molt ràpidament fora de l’interval Δx , per la qual cosa s’assemblarà molt poc a la que descrivia el sistema abans de la mesura (Φ_0) i, fins i tot, a la de qualsevol estat estacionari del sistema (Ψ_{x_1} ni tan sols té paritat definida!). Per tant, l’energia de Ψ_{x_1} ni estarà ben determinada, ni el seu valor esperat haurà de ser E_0 . A la secció 3.7 veurem que aquest és un cas particular d’un problema general de la mecànica quàntica: la incompatibilitat entre certes parelles d’observables (vegeu l’exercici 3.11, pàg. 139).

Encara podríem pensar en obtenir alguna contradicció utilitzant una equació anàloga a la (3.32) per al nou estat Ψ_{x_1} :

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{x_1} | \hat{H} \Psi_{x_1} \rangle &= \langle \Psi_{x_1} | \hat{T} \Psi_{x_1} \rangle + \langle \Psi_{x_1} | \hat{V} \Psi_{x_1} \rangle \\ &= \langle \Psi_{x_1} | \hat{T} \Psi_{x_1} \rangle + V(x_1), \end{aligned}$$

on hem tingut en compte el fet que una mitjana d’energies potencials $V(x)$ amb valors d’ x molt propers a x_1 ha de coincidir pràcticament amb $V(x_1)$; però, de nou, és impossible concloure que el valor esperat de l’energia cinètica pugui ser negatiu, ja que no coneixem el de l’energia total, $\langle \Psi_{x_1} | \hat{H} \Psi_{x_1} \rangle$.

El fet que no es conservi l’energia total del sistema durant la mesura no implica una violació del principi de conservació de l’energia, ja que el sistema deixa de ser aïllat en el moment en què interacciona amb l’aparell de mesura: la mesura comporta un bescanvi energètic incontrolable entre el sistema i l’aparell, i una pèrdua de la informació que teníem sobre l’energia total del sistema abans de la mesura (vegeu la discussió d’aquest problema feta a la secció 2.6).

3.5 Efecte túnel

La penetració de les funcions d'ona en les zones clàssicament prohibides és la clau d'un important fenomen quàntic: l'*efecte túnel*. Aquest serà il·lustrat mitjançant un raonament qualitatiu basat en un fenomen ben conegut en la química, la inversió de l'amoníac, i després l'analitzarem de forma quantitativa mitjançant un model simplificat.

El moviment del nucli de nitrogen d'una molècula d'amoníac, en la direcció perpendicular al pla que determinen els tres nuclis d'hidrogen, pot modelitzar-se mitjançant una partícula amb moviment restringit a un eix i sotmesa a l'energia potencial representada a la fig. 3.19. Els dos mínims corresponen a les dues

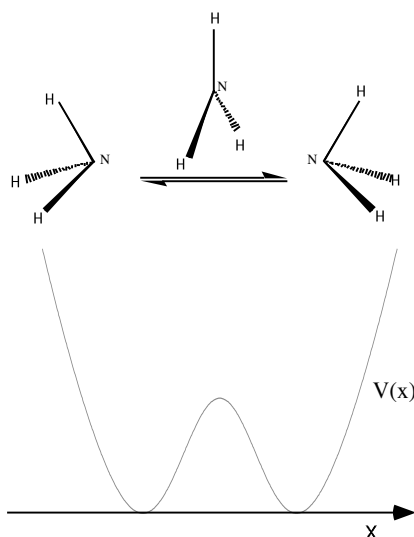


Figura 3.19: Moviment d'inversió de l'amoníac i energia potencial corresponent.

conformacions equivalents de la molècula: una amb el nitrogen a l'esquerra del pla i l'altra amb el nitrogen a la dreta, i el màxim de la barrera que els separa representa la molècula en un geometria plana-triangular. A temperatura ambient, una mostra d'amoníac té quasi totes les seves molècules en un dels dos estats estacionaris d'energies més baixes, les quals són inferiors a la de la barrera (fig. 3.20 a). D'acord amb la mecànica clàssica, el pas d'una conformació a l'altra no seria possible, ja que la molècula no tindria prou energia per entrar en la zona de la barrera ($E < V(x)$). Però, si la molècula es comportés d'aquesta manera, hauria de ser possible resoldre una mostra d'un derivat de l'amoníac substituït asimètricament (fig. 3.21) en dues espècies òpticament actives, una amb molècules del tipus A i l'altra amb l'enantiòmer B. Aquesta separació no és factible en la pràctica, la qual cosa només pot explicar-se en un context mecanoquàntic.

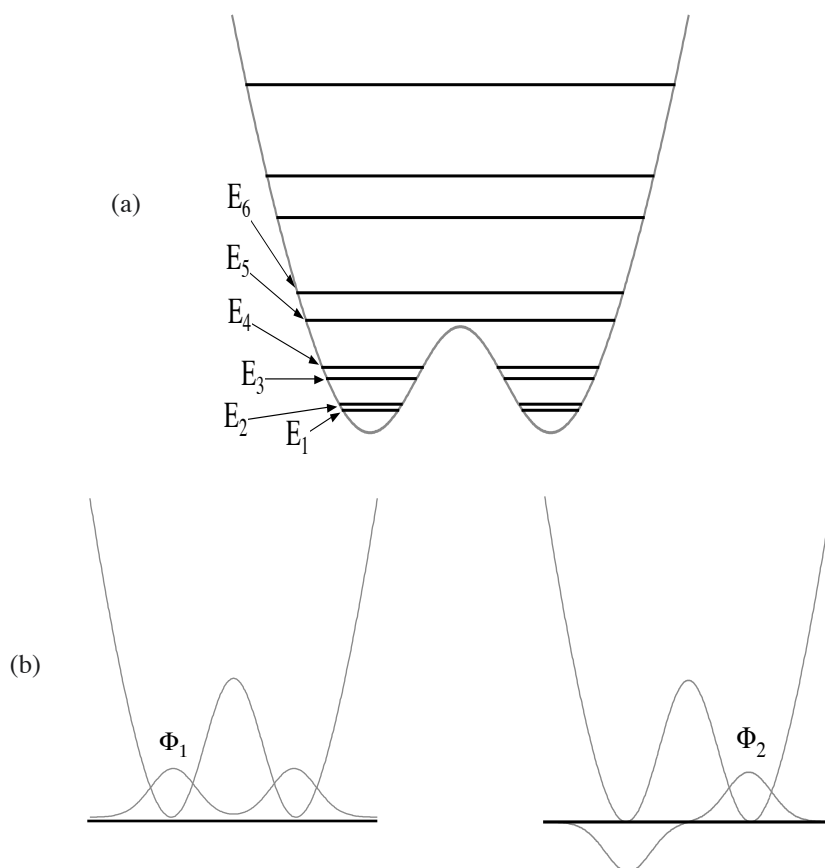


Figura 3.20: (a) Nivells d'energia associats al moviment d'inversió de l'amoníac i (b) funcions d'ona dels dos estats estacionaris d'energies més baixes.

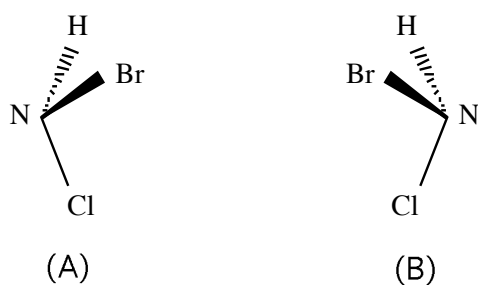


Figura 3.21: Hipotètics enantiòmers d'un derivat de l'amoníac substituït asimètricament.

Un símil clàssic que il·lustra bastant bé el moviment d'inversió de l'amoníac és la inversió d'un paraigua des de la seva posició oberta normal fins a la posició invertida que pot adquirir sota una forta ràfega de vent. La diferència es troba en què el paraigua no s'inverteix per si sol, sense aportació d'energia per part del vent, mentre que l'amoníac sí que ho pot fer, com explicarem a continuació.

La resolució de l'equació de Schrödinger de la partícula model es pot efectuar numèricament, i condueix a una sèrie discreta de nivells energètics, els més baixos dels quals apareixen agrupats en parells amb energies pròximes entre si (fig. 3.20 a). Ja hem dit que, a temperatura ambient, la gran majoria de les molècules d'amoníac es troben en un dels dos nivells inferiors, repartint-se pràcticament de la mateixa manera entre ambdós. Les funcions d'ona que descriuen aquests estats penetren apreciablement en la zona prohibida clàssicament, de manera que hi ha una probabilitat significativa de trobar geometries moleculars corresponents a punts de la zona esmentada (fig. 3.20 b). Això permet que el nitrogen passi d'un mínim a l'altre, travessant la barrera energètica per l'“efecte túnel”; és a dir, pel fet que els sistemes qu'antics poden adoptar configuracions que serien inaccessibles d'acord amb les lleis cl'assiques.

Com l'energia potencial és una funció parella d' x , ocorrerà el mateix amb la densitat de probabilitat dels estats estacionaris (exercici 3.14, pàg. 150) i, en qualsevol d'aquests, tindrem probabilitats iguals de trobar les dues conformacions de l'amoníac. Una conseqüència d'això és la impossibilitat esmentada de separar els enantiòmers corresponents a una i altra geometria en derivats de l'amoníac substituïts asimètricament. La separació d'enantiòmers és, en canvi, factible en els derivats asimètrics de la fosfina, ja que, en aquest cas, la barrera d'energia potencial és molt més alta i la densitat de probabilitat es fa pràcticament nul·la en la zona de la barrera, cosa que fa molt improbable la interconversió entre ambdues geometries enantiomèriques. Això es pot entendre aplicant el mateix raonament que ens va permetre justificar, a la secció 3.2, el fet que les funcions d'ona de la partícula en una caixa de potencial s'hagin d'anul·lar fora de la caixa (vegeu la discussió que segueix a l'eq. (3.11)). Això no obstant, existeixen altres factors que influeixen en l'efecte túnel, com veurem a continuació.

Per tal d'obtenir una estimació quantitativa de la probabilitat que una partícula travessi una barrera de potencial, podem estudiar un problema no lligat senzill: una partícula que es mou sobre l'eix x sotmesa a una energia potencial nul·la en tot l'eix excepte en un interval finit $(0, a)$ en què l'energia potencial pren un valor positiu V_0 (fig. 3.22).

D'acord amb la mecànica clàssica, el tipus de moviment de la partícula dependrà del fet que la seva energia total E sigui inferior o superior a V_0 . En el primer cas, el seu moviment es veurà sempre restringit a un dels dos costats de la barrera, ja que no disposa d'energia suficient per entrar-hi; atès que la força és nul·la en qualsevol d'aquestes zones (V cte.), la seva velocitat es mantindrà constant excepte en el cas d'assolir la barrera, moment en què invertiria instantàniament el seu sentit per efecte de la força infinita associada al canvi bruscat en l'energia potencial. Si l'energia de la partícula és superior a la de la barrera, podrà travessar-la i l'únic efecte serà l'alentiment del seu moviment mentre la travessa, disminuint

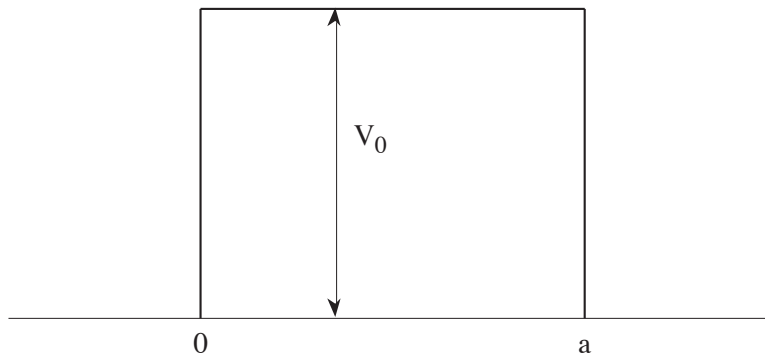


Figura 3.22: Barrera d'energia potencial esglaonada d'alçada V_0 .

llavors l'energia cinètica en el valor V_0 .

Per tal d'analitzar el problema en el context quàntic, hem de resoldre l'equació de Schrödinger, que constarà de tres parts:

$$\begin{aligned} \text{per a } x < 0 : & \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Phi}{dx^2} = E\Phi \\ \text{per a } 0 < x < a : & \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Phi}{dx^2} + V_0\Phi = E\Phi \\ \text{per a } x > a : & \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Phi}{dx^2} = E\Phi. \end{aligned}$$

La primera i la tercera són formalment iguals a la d'una partícula lliure i, com a tals, admetran parelles de solucions de la forma (3.3) o (3.4). Fixada l'energia total E de la partícula, la solució més general serà una combinació lineal de qualsevol d'aquestes parelles amb coeficients arbitraris; per exemple, (eq. H.3)

$$\begin{aligned} \text{per a } x < 0 : & \quad \Phi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \\ \text{per a } x > a : & \quad \Phi(x) = Ce^{ikx} + De^{-ikx} \end{aligned}$$

amb

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}. \tag{3.34}$$

Les exponencials positives representen partícules que es mouen d'esquerra a dreta (eq. 2.37), mentre que les negatives corresponen a partícules amb velocitat negativa.⁶ Si suposem que la partícula incideix des del costat esquerre de la barrera, hauran d'estar presents ambdós components en aquesta zona per donar compte de la possible reflexió de la partícula en la barrera, però a la dreta d'aquesta només

⁶Aquestes funcions no són estrictament pròpies de l'operador \widehat{p}_x ja que, com veurem a continuació, canvien de forma a l'interior de la barrera. De nou, un tractament més realista implicaria la utilització de paquets d'ona (apèndix L), però n'hi haurà prou amb el tractament present per analitzar els aspectes principals del problema.

podrà haver-hi moviment d'esquerra a dreta (partícula transmesa), de manera que la constant D haurà de ser nul·la.

En la zona de la barrera ($0 < x < a$), la solució canvia segons sigui l'energia de la partícula més petita o més gran que V_0 .

- i) Considerem primer el cas $E < V_0$. La solució general de l'equació de Schrödinger en la zona de la barrera és una combinació lineal d'exponencials reals (eq. H.3):

$$\text{per a } 0 < x < a, E < V_0 : \quad \Phi(x) = Fe^{k'x} + Ge^{-k'x}$$

amb

$$k' = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}. \quad (3.35)$$

La continuïtat de $\Phi(x)$ en $x = 0$ exigeix que

$$A + B = F + G \quad (3.36)$$

i la de $d\Phi(x)/dx$ obliga a fer que

$$\begin{aligned} ikA - ikB &= k'F - k'G \\ A - B &= \frac{k'}{ik}(F - G). \end{aligned} \quad (3.37)$$

De la continuïtat de $\Phi(x)$ en $x = a$ es segueix que

$$Fe^{k'a} + Ge^{-k'a} = Ce^{ika}, \quad (3.38)$$

i de la de $d\Phi(x)/dx$,

$$\begin{aligned} k'Fe^{k'a} - k'Ge^{-k'a} &= ikCe^{ika}, \\ Fe^{k'a} - Ge^{-k'a} &= \frac{ik}{k'}Ce^{ika}. \end{aligned} \quad (3.39)$$

Sumant i restant les eqs. (3.38) i (3.39), s'obté:

$$\begin{aligned} 2Fe^{k'a} &= Ce^{ika} \left(1 + \frac{ik}{k'}\right) \\ 2Ge^{-k'a} &= Ce^{ika} \left(1 - \frac{ik}{k'}\right), \end{aligned}$$

és a dir,

$$F = \frac{C}{2} e^{ika} e^{-k'a} \left(1 + \frac{ik}{k'}\right), \quad G = \frac{C}{2} e^{ika} e^{k'a} \left(1 - \frac{ik}{k'}\right).$$

Si sumem les eqs. (3.36) i (3.37), tenim

$$\begin{aligned}
 A &= \frac{F}{2} \left(1 + \frac{k'}{ik}\right) + \frac{G}{2} \left(1 - \frac{k'}{ik}\right) \\
 &= \frac{C}{4} e^{ika} e^{-k'a} \left(1 + \frac{ik}{k'}\right) \left(1 + \frac{k'}{ik}\right) + \frac{C}{4} e^{ika} e^{k'a} \left(1 - \frac{ik}{k'}\right) \left(1 - \frac{k'}{ik}\right) \\
 &= \frac{C}{4} e^{ika} \left[e^{-k'a} \left(1 + \frac{ik}{k'} + \frac{k'}{ik} + 1\right) + e^{k'a} \left(1 - \frac{ik}{k'} - \frac{k'}{ik} + 1\right) \right] \\
 &= \frac{C}{4} e^{ika} \left[2 \left(e^{-k'a} + e^{k'a}\right) + \left(e^{-k'a} - e^{k'a}\right) \frac{ik^2 - ik'^2}{kk'} \right],
 \end{aligned}$$

i introduint les definicions del sinus i del cosinus hiperbòlics,

$$\sinh x \equiv \frac{e^x - e^{-x}}{2}, \quad \cosh x \equiv \frac{e^x + e^{-x}}{2},$$

arribem a

$$A = C e^{ika} \left(\cosh k'a - i \frac{k^2 - k'^2}{2kk'} \sinh k'a \right).$$

Tot i que les funcions d'ona que estem tractant no són normalitzables, la relació entre els quadrats dels seus mòduls proporciona una relació entre densitats de probabilitat que permet calcular la probabilitat que la partícula travessi la barrera, és a dir, el *coeficient de transmissió* de la barrera (T):⁷

$$\begin{aligned}
 T &= \frac{\text{densitat de probabilitat a la dreta de la barrera}}{\text{densitat de probabilitat incident per l'esquerra de la barrera}} \\
 &= \frac{|C e^{ikx}|^2}{|A e^{ikx}|^2} = \frac{C^* C}{A^* A} = \frac{1}{\cosh^2 k'a + \left(\frac{k^2 - k'^2}{2kk'}\right)^2 \sinh^2 k'a}.
 \end{aligned}$$

Emprant la relació $\cosh^2 x = 1 + \sinh^2 x$, de comprovació immediata, podem posar

$$\begin{aligned}
 T &= \left[1 + \left(1 + \frac{k^4 + k'^2 - 2k^2 k'^2}{4k^2 k'^2}\right) \sinh^2 k'a \right]^{-1} \\
 &= \left[1 + \frac{(k^2 + k'^2)^2}{4k^2 k'^2} \sinh^2 k'a \right]^{-1}
 \end{aligned}$$

i si introduïm les expressions (3.34) i (3.35) per a k i k' ,

$$T = \left[1 + \frac{\left(\frac{2mE}{\hbar^2} + \frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}\right)^2}{4 \frac{2mE}{\hbar^2} \frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}} \sinh^2 \left(\frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} a \right) \right]^{-1},$$

⁷En realitat, el coeficient de transmissió es defineix com un quocient entre fluxos de probabilitat, que són productes de la densitat de probabilitat per a la velocitat de la partícula; això no obstant, com la velocitat és la mateixa a un i altre costat de la barrera ($\hbar k/m$), aquest quocient es redueix, en aquest cas, al quocient entre densitats de probabilitat.

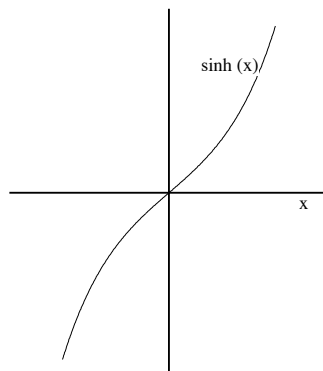


Figura 3.23: Funció $\sinh x$.

és a dir,

$$T = \left[1 + \frac{V_0^2}{4E(V_0 - E)} \sinh^2 \left(a\sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar \right) \right]^{-1} \quad E \leq V_0. \quad (3.40)$$

La funció $\sinh x$ creix monòtonament amb x (fig. 3.23), per la qual cosa, fixats V_0 i E , el coeficient de transmissió disminuirà amb l'amplada de la barrera i amb la massa de la partícula. Aquesta variació serà, a més, molt acusada a causa del creixement exponencial d'aquesta funció (per a valors elevats d' x , $\sinh x \approx e^x/2$), cosa que explica que l'efecte túnel sigui negligible per a barreres i/o partícules d'escala macroscòpica. D'altra banda, si a igualtat d'altres factors, fem tendir E cap a V_0 , el segon sumand del claudàtor presenta una indeterminació del tipus $\frac{0}{0}$, que es resol mitjançant la regla de l'Hôpital donant

$$T \xrightarrow{E \rightarrow V_0} \left[1 + \frac{V_0 m a^2}{2\hbar^2} \right]^{-1}.$$

Els factors que contribueixen a un efecte túnel important són, doncs, les barreres estretes, les energies properes a l'alçada de la barrera (fig. 3.24) i les partícules lleugeres.

- ii) Quan l'energia de la partícula és superior a V_0 , l'equació de Schrödinger adopta, a la zona de la barrera, la mateixa forma que la d'una partícula lliure amb energia $E - V_0$, de manera que la funció d'ona serà:

$$\text{per a } 0 < x < a, E > V_0: \quad \Phi(x) = F e^{ik'x} + G e^{-ik'x}$$

amb

$$k' = \frac{\sqrt{2m(E - V_0)}}{\hbar}.$$

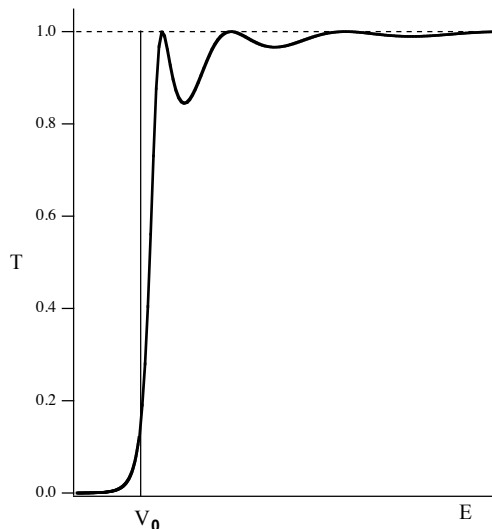


Figura 3.24: Coeficient de transmissió per a una barrera de potencial d'alçada V_0 en funció de l'energia de la partícula.

Un desenvolupament paral·lel efectuat per a $E < V_0$ condueix a l'expressió:

$$T = \left[1 + \frac{V_0^2}{4E(E - V_0)} \sin^2 \left(a\sqrt{2m(E - V_0)}/\hbar \right) \right]^{-1} \quad E \geq V_0.$$

Aquest coeficient de transmissió tendeix a la unitat quan $E \rightarrow \infty$, però presenta oscil·lacions per sota de la unitat amb una amplitud que decreix en augmentar l'energia (fig. 3.24). Un cop més, hem trobat un comportament clarament diferent del clàssic (coeficient de transmissió unitat per a qualsevol valor d' E superior a V_0). Aquest efecte té menys importància en la química que l'efecte túnel, i no li dedicarem més atenció.

Les expressions obtingudes per al coeficient de transmissió d'una barrera esglaonada es poden estendre, en línies generals, a qualsevol tipus de barrera. Així, en el problema de l'amoniac presentat anteriorment, l'energia del sistema és inferior a l'alçada de la barrera però propera a aquest valor, i l'amplada d'aquesta és relativament petita; d'altra banda, si referim el moviment dels nuclis a un sistema inercial amb origen en el centre de masses el nucli de nitrogen quasi no es desplaça, i qui ho fa són els tres nuclis d'hidrogen, molt més lleugers que l'anterior. Es donen, doncs, les condicions per tal que el coeficient de transmissió sigui apreciable i l'efecte túnel important.

Un problema de gran interès bioquímic en què l'efecte túnel juga un paper primordial és el de les reaccions de transferència protònica entre dos àtoms connectats per un pont d'hidrogen. Considerem un model senzill: dues molècules d'aigua unides per un pont d'hidrogen, tal com s'indica a la fig. 3.25. La lleugeresa del protó situat entre els dos oxígens, juntament amb l'escassa distància

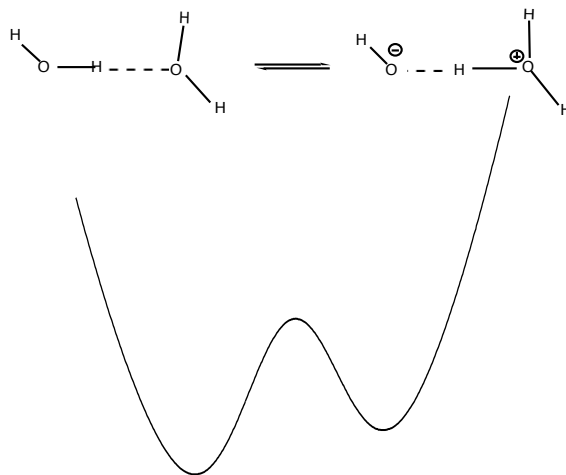


Figura 3.25: Variació de l'energia potencial durant la transferència d'un protó entre dues molècules d'aigua.

que ha de desplaçar-se per tal que el pont d'hidrogen es transformi en un enllaç químic (al mateix temps que l'enllaç amb l'altre oxigen s'allarga per convertir-se en un pont d'hidrogen), permetent que el procés de transferència protònica entre els oxígens s'efectuï amb energies inferiors a la de la barrera energètica associada al trencament de l'enllaç O-H.

L'efecte túnel és la base d'un dels instruments més precisos de què es disposa actualment per examinar les superfícies metàl·liques: el *microscopi d'efecte túnel*.⁸ La base del seu funcionament és senzilla: els electrons de conducció d'un metall es mouen de forma quasi lliure a l'interior, però no poden escapar del metall perquè la seva energia cinètica és inferior a l'alçada de l'esglaó energètic que hi ha a la seva superfície (fig. 3.26 a). La seva funció d'ona serà similar a la d'una partícula lliure a l'interior i decaurà ràpidament a zero a l'exterior (fig. 3.26 a). Si apliquem una diferència de potencial entre la superfície del metall a examinar (la *mostra*) i un segon metall (la *sonda*), l'esglaó es transforma en una barrera, l'amplada de la qual disminuirà a mesura que apropem la sonda a la superfície de la mostra. A partir de certa distància (de l'ordre dels àngstroms), la funció d'ona que descriu els electrons de la mostra es superposa amb els de la sonda i s'estableix un flux d'electrons entre ambdues peces metàl·liques per l'efecte túnel (fig. 3.26 b). La intensitat del corrent que s'estableix és fortament dependent de la distància mostra-sonda, a causa del ràpid decaïment d'aquelles funcions d'ona amb la distància a la superfície metàl·lica corresponent. Això permet desplaçar la sonda sobre la mostra a una distància d'aquesta pràcticament fixa controlant, per

⁸Un article de divulgació interessant sobre el tema és: M. Salmeron, “Els microscopis d'efecte túnel i de forces atòmiques: finestres al món dels àtoms i molècules”, *Revista de Física*, 1992 segon semestre, pàg. 4.

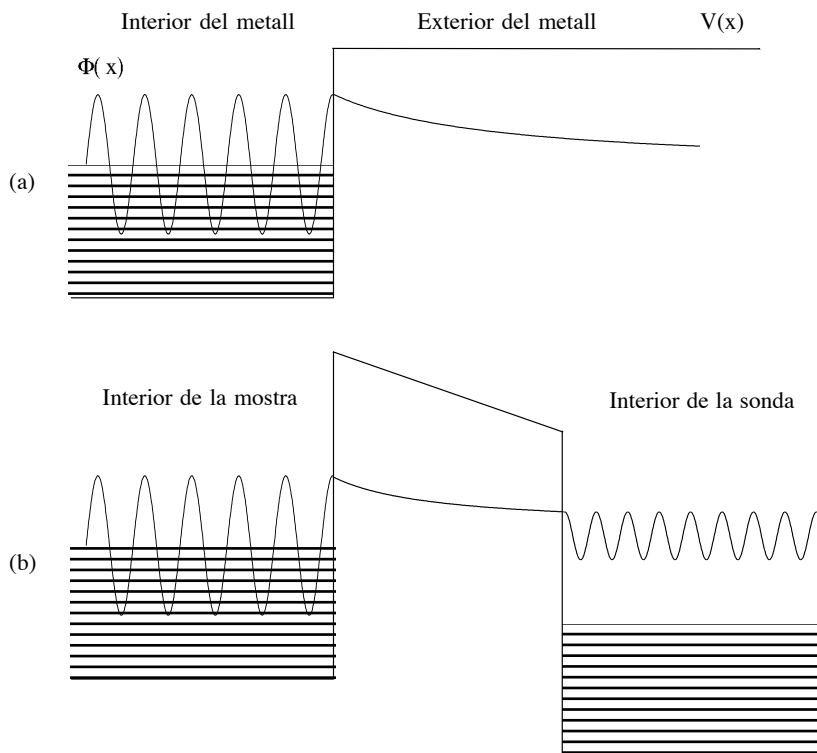


Figura 3.26: (a) Esglaió energètic que impedeix la sortida dels electrons de conducció d'un metall aïllat i funció d'ona d'aquests. (b) Barrera energètica que separa la mostra de la sonda en un microscopi d'efecte túnel i funció d'ona dels electrons que la travessen.

exemple, que la intensitat de corrent es mantingui estable durant el desplaçament (per a una diferència de potencial fixa entre ambdues superfícies metàl·liques). D'aquesta manera es poden obtenir mapes de la superfície de la mostra a escala atòmica, que mostren la seva estructura cristal·lina, permetent detectar espècies adherides que afecten la intensitat del corrent, etc.

Un altre exemple de procés en què l'efecte túnel juga un paper crucial és l'emissió de partícules alfa per part d'un nucli radioactiu. Una representació esquemàtica de l'energia potencial d'aquestes partícules en funció de la distància al centre del nucli es mostra a la fig. 3.27, la qual posa de manifest que la partícula es mourà lliurement a l'interior del nucli amb una energia inferior a l'alçada de la barrera de potencial que la separa de l'exterior. Fora del nucli, l'efecte de la interacció forta (responsable de la cohesió nuclear) decau ràpidament i la partícula, amb càrrega positiva, experimenta una forta repulsió coulombiana per part de la resta del nucli, que decau amb l'invers de la distància a aquest.

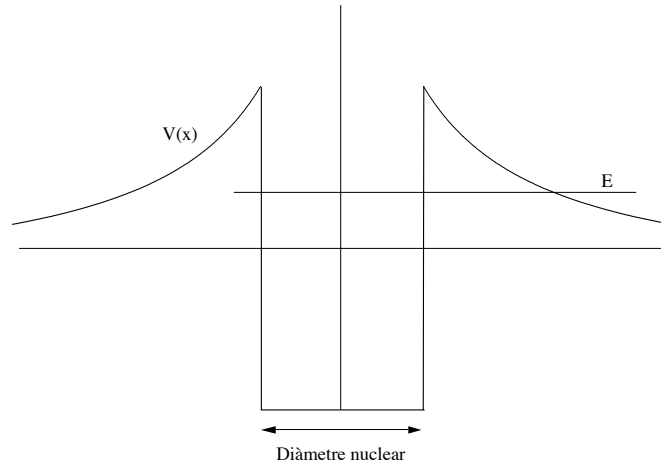


Figura 3.27: Variació de l'energia potencial d'una partícula α sobre un eix que passi pel centre d'un nucli radioactiu. La partícula pot abandonar el nucli tot tenint una energia total E més petita que l'alçada de la barrera d'energia potencial $V(x)$.

3.6 Oscil·lador harmònic bidimensional. Operadors separables

Un oscil·lador harmònic bidimensional de constants de força k_x i k_y és un sistema format per una partícula restringida a moure's en un pla, que adoptarem com el pla xy , sotmesa a l'energia potencial

$$V(x, y) = \frac{1}{2}k_x x^2 + \frac{1}{2}k_y y^2. \quad (3.41)$$

Un exemple de sistema que s'ajusta bé a aquest model és una bola inserida a l'extrem superior d'un filferro d'acer l'extrem inferior del qual es troba fix a una

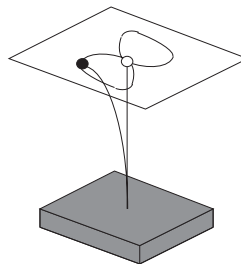


Figura 3.28: Una bola inserida en un extrem d'un filferro que té l'altre extrem fix es mou, si l'amplitud del moviment és petita, com un oscil·lador harmònic bidimensional.

base massiva que el manté vertical (fig. 3.28). Si desplace una mica la bola respecte de la posició d'equilibri i la deixem anar donant-li una certa velocitat inicial, oscil·larà en un pla horitzontal sota una energia potencial del tipus (3.41) amb $k_x = k_y$.

L'operador hamiltonià que correspon a l'energia clàssica de l'oscil·lador és

$$\widehat{H}(x, y) = -\frac{\widehat{p}_x^2 + \widehat{p}_y^2}{2m} + V(x, y) = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) + \frac{1}{2}k_x x^2 + \frac{1}{2}k_y y^2$$

Aquest operador es pot expressar com a suma de dos termes iguals als hamiltonians de senyals oscil·ladors unidimensionals amb coordenades de posició x i y , i constants de força k_x i k_y , respectivament:

$$\widehat{H}(x, y) = \widehat{H}_x(x) + \widehat{H}_y(y)$$

on

$$\widehat{H}_x(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}k_x x^2, \quad \widehat{H}_y(y) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dy^2} + \frac{1}{2}k_y y^2.$$

Això permet obtenir les funcions i els valors propis de $\widehat{H}(x, y)$ a partir dels d' $\widehat{H}_x(x)$ i $\widehat{H}_y(y)$ de forma molt directa. En efecte, si expressem les equacions de valors propis dels operadors $\widehat{H}_x(x)$ i $\widehat{H}_y(y)$ en la forma:

$$\begin{aligned} \widehat{H}_x(x)\psi_{n_x}(x) &= (E_x)_{n_x}\psi_{n_x}(x) \\ \widehat{H}_y(y)\phi_{n_y}(y) &= (E_y)_{n_y}\phi_{n_y}(y), \end{aligned}$$

on

$$(E_x)_{n_x} = \left(n_x + \frac{1}{2} \right) h\nu_x, \quad \text{amb } n_x = 0, 1, 2, \dots, \quad \nu_x = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_x}{m}}, \quad (3.42)$$

$$(E_y)_{n_y} = \left(n_y + \frac{1}{2} \right) h\nu_y, \quad \text{amb } n_y = 0, 1, 2, \dots, \quad \nu_y = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_y}{m}}, \quad (3.43)$$

$$\psi_{n_x}(x) = (2^{n_x} n_x!)^{-1/2} \left(\frac{\alpha_x}{\pi} \right)^{1/4} e^{-\alpha_x x^2/2} H_{n_x}(\alpha_x^{1/2} x) \quad \text{amb } \alpha_x = \frac{\sqrt{k_x m}}{\hbar},$$

$$\phi_{n_y}(y) = (2^{n_y} n_y!)^{-1/2} \left(\frac{\alpha_y}{\pi} \right)^{1/4} e^{-\alpha_y y^2/2} H_{n_y}(\alpha_y^{1/2} y) \quad \text{amb } \alpha_y = \frac{\sqrt{k_y m}}{\hbar}.$$

cada producte de la forma $\psi_{n_x}(x)\phi_{n_y}(y)$ és una funció pròpia d' $\widehat{H}(x, y)$ amb valor propi $(E_x)_{n_x} + (E_y)_{n_y}$.

☞ Per comprovar-ho s'ha de tenir en compte que, com que $\widehat{H}_x(x)$ no actua sobre la coordenada y , la funció $\phi_{n_y}(y)$ pot passar-se de la dreta a l'esquerra d'aquest operador com si es tractés d'una constant:

$$\widehat{H}_x(x) \left[\psi_{n_x}(x)\phi_{n_y}(y) \right] = \phi_{n_y}(y)\widehat{H}_x(x)\psi_{n_x}(x)$$

i viceversa, de manera que:

$$\begin{aligned} \widehat{H}(x, y) \psi_{n_x}(x) \phi_{n_y}(y) &= \left(\widehat{H}_x(x) + \widehat{H}_y(y) \right) \psi_{n_x}(x) \phi_{n_y}(y) \\ &= \phi_{n_y}(y) \widehat{H}_x(x) \psi_{n_x}(x) + \psi_{n_x}(x) \widehat{H}_y(y) \phi_{n_y}(y) \\ &= \phi_{n_y}(y) (E_x)_{n_x} \psi_{n_x}(x) + \psi_{n_x}(x) (E_y)_{n_y} \phi_{n_y}(y) \\ &= \left[(E_x)_{n_x} + (E_y)_{n_y} \right] \psi_{n_x}(x) \phi_{n_y}(y) \end{aligned}$$

Als operadors que, com el hamiltonià de l'oscil·lador bidimensional, poden expressar-se com a suma de termes que depenen de coordenades diferents els anomenarem *separables*. La demostració anterior es pot generalitzar fàcilment a operadors separables en més de dues coordenades o conjunts de coordenades, tal com s'enuncia en el teorema següent.

Teorema 6 Considerem $\widehat{O}(1, \dots, n)$, un operador separable en n termes que depenen de coordenades (o conjunts de coordenades) diferents

$$\widehat{O}(1, \dots, n) = \widehat{A}(1) + \dots + \widehat{G}(n)$$

i suposem que estigui resolt el problema de valors propis de cada terme:

$$\begin{aligned} \widehat{A}(1) \psi_i(1) &= A_i \psi_i(1), i = 1, 2, \dots \\ &\dots \\ \widehat{G}(n) \phi_l(n) &= G_l \phi_l(n), l = 1, 2, \dots \end{aligned}$$

Llavors, cada producte de funcions $\psi_i(1) \dots \phi_l(n)$ és una funció pròpia d' $\widehat{O}(1, 2, \dots, n)$ amb valor propi $A_i + \dots + G_l$.

Els índexs $1, \dots, n$ poden identificar diferents coordenades d'una partícula, com en el cas de l'oscil·lador harmònic bidimensional, els n conjunts de coordenades de posició d' n partícules ($1 = x_1, y_1, z_1; \dots, n = x_n, y_n, z_n$), etc.

Tornant al problema de l'oscil·lador bidimensional, demostrarem que el conjunt format per tots els productes de la forma $\psi_{n_x}(x) \phi_{n_y}(y)$ és un conjunt complet de l'espai de Hilbert corresponent.

⇒ Ho farem comprovant que qualsevol funció $\Psi(x, y)$ d'aquest espai es pot expressar com a combinació lineal d'aquests productes. Fixant un valor de la coordenada y en la funció $\Psi(x, y)$, s'obté una funció de la coordenada x que es podrà desenvolupar en la base formada per les funcions pròpies de l'operador $\widehat{H}_x(x)$, $\{\psi_1(x), \dots, \psi_{n_x}(x), \dots\}$:

$$\Psi(x, y) = \sum_{n_x=0}^{\infty} c_{n_x} \psi_{n_x}(x). \tag{3.44}$$

Els coeficients c_{n_x} dependran del valor que havíem prefixat per a la variable y , és a dir, seran funcions d'aquesta coordenada i, com a tals, podrem desenvolupar-les en la base $\{\phi_1(y), \dots, \phi_{n_y}(y), \dots\}$ de funcions pròpies de $\widehat{H}_y(y)$:⁹

$$c_{n_x}(y) = \sum_{n_y=0}^{\infty} c_{n_x n_y} \phi_{n_y}(y). \quad (3.45)$$

Si es substitueix (3.45) a (3.44), es completa la demostració:

$$\Psi(x, y) = \sum_{n_x=0}^{\infty} \sum_{n_y=0}^{\infty} c_{n_x n_y} \psi_{n_x}(x) \phi_{n_y}(y).$$

A més, si les bases $\{\psi_1(x), \dots, \psi_{n_x}(x), \dots\}$ i $\{\phi_1(y), \dots, \phi_{n_y}(y), \dots\}$ són ortonormals, també ho és la base $\{\psi_1(x)\phi_1(y), \dots, \psi_{n_x}(x)\phi_{n_y}(y), \dots\}$.

⇒ Per comprovar-ho, n'hi ha prou amb calcular el producte escalar entre dues funcions qualssevol d'aquesta última:

$$\begin{aligned} \langle \psi_{n_x}(x)\phi_{n_y}(y) | \psi_{n'_x}(x)\phi_{n'_y}(y) \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_{n_x}^*(x)\phi_{n_y}^*(y)\psi_{n'_x}(x)\phi_{n'_y}(y) dx dy \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi_{n_x}^*(x)\psi_{n'_x}(x) dx \int_{-\infty}^{\infty} \phi_{n_y}^*(y)\phi_{n'_y}(y) dy \\ &= \langle \psi_{n_x}(x) | \psi_{n'_x}(x) \rangle \langle \phi_{n_y}(y) | \phi_{n'_y}(y) \rangle \\ &= \delta_{n_x n'_x} \delta_{n_y n'_y}. \end{aligned}$$

El producte $\delta_{n_x n'_x} \delta_{n_y n'_y}$ s'anul·la, tret que sigui $n_x = n'_x$ i $n_y = n'_y$, és a dir, que les dues funcions de base multiplicades escalarment coincideixin, cas en el qual prenen el valor unitat.

El resultat anterior és vàlid per a qualssevol bases $\{\dots, \psi_i(x), \dots\}$ i $\{\dots, \phi_j(y), \dots\}$ dels espais de Hilbert corresponents, i es pot generalitzar a casos de més de dues variables o conjunts de variables, tal com s'enuncia en el teorema següent:

Teorema 7 Si $\{\psi_1(1), \dots, \psi_i(1), \dots\}, \dots, \{\phi_1(n), \dots, \phi_l(n), \dots\}$ són conjunts complets de funcions de les variables (o conjunts de variables) $1, \dots, n$, respectivament, llavors els productes $\Phi_{i\dots l}(1, \dots, n) \equiv \psi_i(1) \dots \phi_l(n)$ formen un conjunt complet de funcions de les variables $1, \dots, n$.

Si els conjunts $\{\psi_1(1), \dots, \psi_i(1), \dots\}, \dots, \{\phi_1(n), \dots, \phi_l(n), \dots\}$ són ortonormals, també ho serà el conjunt dels productes $\{\Phi_{1\dots 1}(1, \dots, n), \dots, \Phi_{i\dots l}(1, \dots, n), \dots\}$.

⁹Les funcions $c_{n_x}(y)$ han de ser de quadrat integrable perquè ho sigui $\Phi(x, y)$.

Tornem a considerar l'oscil·lador bidimensional per examinar les degeneracions que poden presentar els nivells energètics. Cada nivell

$$E_{n_x n_y} \equiv (E_x)_{n_x} + (E_y)_{n_y} = \left(n_x + \frac{1}{2}\right) h\nu_x + \left(n_y + \frac{1}{2}\right) h\nu_y$$

serà no degenerat, tret que els paràmetres ν_x i ν_y (o k_x i k_y) guardin entre si relacions molt precises. El nivell fonamental serà sempre no degenerat, ja que li correspondrà una única combinació de nombres quàntics ($n_x = n_y = 0$):

$$E_{00} = \frac{1}{2}h(\nu_x + \nu_y);$$

Els dos estats excitats $\psi_0(x)\phi_1(y)$ i $\psi_1(x)\phi_0(y)$ tindran energies E_{01} i E_{10} diferents:

$$\begin{aligned} E_{01} &= \frac{1}{2}h\nu_x + \frac{3}{2}h\nu_y \\ E_{10} &= \frac{3}{2}h\nu_x + \frac{1}{2}h\nu_y, \end{aligned}$$

tret que sigui $\nu_x = \nu_y$.

Si es compleix aquesta condició, és a dir, si $k_x = k_y$, direm que l'oscil·lador és *simètric*, i tots els nivells d'energia del sistema estaran degenerats excepte el primer (fig. 3.29):

$$E_{n_x n_y} = (n_x + n_y + 1) h\nu_x$$

$$\begin{aligned} E_{01} &= E_{10} \\ E_{02} &= E_{11} = E_{20} \\ E_{03} &= E_{12} = E_{21} = E_{30} \\ &\text{etc.} \end{aligned}$$

La fig. 3.30 mostra les funcions d'ona de l'estat fonamental (a dalt)

$$\psi_0(x)\phi_0(y) = \left(\frac{\alpha_x}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\alpha_x x^2/2} \times \left(\frac{\alpha_y}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\alpha_y y^2/2} = \left(\frac{\alpha_x}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\alpha_x(x^2+y^2)/2}$$

i dels dos estats degenerats

$$\psi_0(x)\phi_1(y) = \left(\frac{\alpha_x}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\alpha_x x^2/2} \times \left(\frac{4\alpha_y^3}{\pi}\right)^{1/4} y e^{-\alpha_y y^2/2} = \left(\frac{2\alpha_x^2}{\pi}\right)^{1/2} y e^{-\alpha_x(x^2+y^2)/2}$$

i

$$\psi_1(x)\phi_0(y) = \left(\frac{4\alpha_x^3}{\pi}\right)^{1/4} x e^{-\alpha_x x^2/2} \times \left(\frac{\alpha_y}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\alpha_y y^2/2} = \left(\frac{2\alpha_x^2}{\pi}\right)^{1/2} x e^{-\alpha_x(x^2+y^2)/2}$$

que corresponen al primer nivell excitat (a baix) d'un oscil·lador harmònic bidimensional simètric.

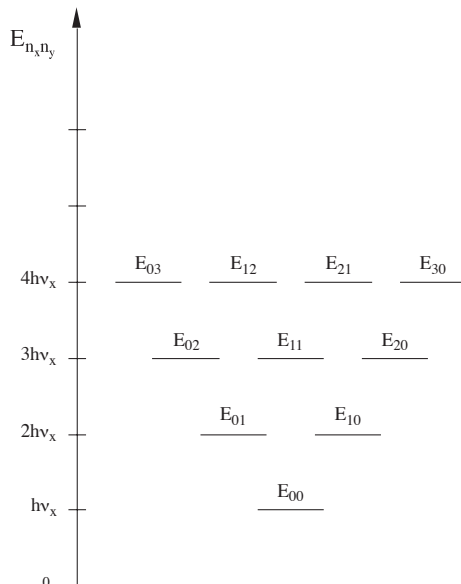


Figura 3.29: Energia i degeneració dels quatre primers nivells d’un oscil·lador harmònic bidimensional simètric.

El fet que aparegui degeneració quan coincideixen les constants de força k_x i k_y no és casual: l’existència de nivells degenerats està sempre relacionada amb alguna simetria del problema. En el cas de l’oscil·lador bidimensional simètric, l’energia potencial es pot expressar en funció de la distància r de la partícula a l’origen de coordenades

$$V(x, y) = \frac{1}{2}k_x r^2,$$

cosa que posa de manifest la simetria axial o cilíndrica del sistema. Un exemple n’és la bola inserida en un filferro quan el filferro té secció circular i és homogeni.

Un fenomen que es dona amb freqüència a la naturalesa és el desdoblament de nivells degenerats a causa de l’acció d’un camp extern sobre un sistema amb cert grau de simetria. Per exemple, un àtom aïllat presenta diverses degeneracions relacionades amb la simetria esfèrica del sistema, però la introducció d’un camp magnètic extern discrimina la direcció del vector camp respecte de les altres, perdent-se la simetria esfèrica. Com a conseqüència, es produeix un desdoblament dels nivells atòmics que comporta un trencament de la seva degeneració, com es veurà a l’apartat 5.2.2.

És possible, tanmateix, plantejar situacions en què existeixi degeneració sense que s’observi cap simetria en el sistema. Per exemple, si un oscil·lador bidimensional tingués $k_y = 4k_x$, es dedueix immediatament (eqs. 3.42 i 3.43) que $\nu_y = 2\nu_x$,

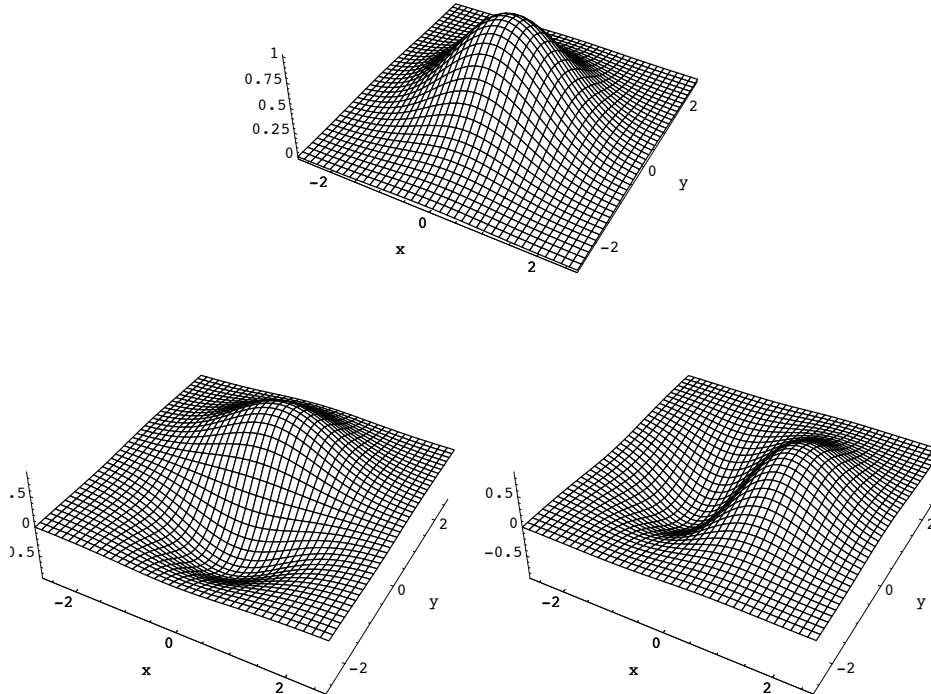


Figura 3.30: Funcions d’ona corresponents a l’estat fonamental (a dalt) i al primer nivell excitat (a baix) d’un oscil·lador harmònic bidimensional simètric amb $\alpha = 1$.

i l’expressió que determina les energies de l’oscil·lador

$$\begin{aligned} E_{n_x n_y} &= \left(n_x + \frac{1}{2}\right) h\nu_x + \left(n_y + \frac{1}{2}\right) h2\nu_x \\ &= \left(n_x + 2n_y + \frac{3}{2}\right) h\nu_x \end{aligned}$$

mostra diverses degeneracions:

$$E_{01} = E_{20}, \quad E_{11} = E_{30}, \quad \text{etc.}$$

Aquestes degeneracions es denominen *accidentals*, i no es donen mai de manera exacta a la naturalesa, ja que impliquen una relació exacta entre paràmetres continus independents. No obstant això, poden donar-se situacions molt properes a una degeneració accidental, o *quasidegeneracions*, per a l’estudi de les quals un model amb degeneració exacta constituirà un bon punt de partida.

Exercici 3.7

a) Escriviu l'expressió general per a les energies d'un oscil·lador harmònic tridimensional amb constants de força k_x , k_y i k_z i l'expressió de la funció d'ona de l'estat fonamental.

b) Indiqueu les energies i degeneracions del nivell fonamental i dels dos primers nivells excitats per al cas d'un oscil·lador tridimensional isòtrop ($k_x = k_y = k_z$) i escriviu les funcions d'ona en coordenades esfèriques de l'estat fonamental i d'un dels estats del primer nivell excitat.

Resultats: a) $E_{n_x n_y n_z} = (n_x + \frac{1}{2})h\nu_x + (n_y + \frac{1}{2})h\nu_y + (n_z + \frac{1}{2})h\nu_z$, amb $\nu_x = \frac{1}{2\pi}\sqrt{k_x/m}$, etc.; $\Psi_{000}(x, y, z) = (\frac{\alpha_x \alpha_y \alpha_z}{\pi^3})^{1/4} e^{-(\alpha_x x^2 + \alpha_y y^2 + \alpha_z z^2)/2}$; b) nivell fonamental: $E = \frac{3}{2}h\nu_x$, $d = 1$; primer nivell excitat: $E = \frac{5}{2}h\nu_x$, $d = 3$; segon nivell excitat: $E = \frac{7}{2}h\nu_x$, $d = 6$; $\Psi_{000}(r, \theta, \varphi) = (\frac{\alpha_x}{\pi})^{3/4} e^{-\alpha_x r^2/2}$; $\Psi_{001}(r, \theta, \varphi) = (\frac{4\alpha_x^5}{\pi^3})^{1/4} r \cos \theta e^{-\alpha_x r^2/2}$.

Exercici 3.8

Considereu una partícula en una caixa de potencial tridimensional, amb energia potencial:

$$V(x, y, z) = 0 \quad \text{per a } x \in (0, a), y \in (0, b) \text{ i } z \in (0, c),$$

$$V(x, y, z) = \infty \quad \text{per a } x \notin (0, a), \text{ i/o } y \notin (0, b) \text{ i/o } z \notin (0, c).$$

- a) Determineu les energies i funcions d'ona dels estats estacionaris.
- b) Feu un esquema amb les energies i degeneracions dels tres primers nivells energètics d'una caixa tridimensional amb $a = b \neq c$, distingint els casos 'a una mica més gran que c' i 'a una mica més petit que c'.
- c) Feu un esquema amb les energies dels tres primers nivells energètics del sistema en el cas que la caixa sigui cúbica ($a = b = c$) i indiqueu-ne les degeneracions.

Resultats: a) $E_{n_x n_y n_z} = (\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2}) \frac{h^2}{8m}$; $\Psi_{n_x n_y n_z} = \sqrt{\frac{8}{abc}} \sin \frac{n_x \pi x}{a} \times \sin \frac{n_y \pi y}{b} \sin \frac{n_z \pi z}{c}$; b) si $a \gtrsim c$: $E_{111} < E_{211} = E_{121} < E_{112}$; si $a \lesssim c$: $E_{111} < E_{112} < E_{211} = E_{121}$; c) $E_{111} < E_{211} = E_{121} = E_{112} < E_{221} = E_{212} = E_{122}$

Exercici 3.9

Les constants de força d'un oscil·lador harmònic tridimensional guarden entre si les relacions següents: $k_y = 4k_x$, $k_z = 9k_x$.

- a) Obteniu l'expressió general de l'energia de l'oscil·lador.
- b) Calculeu l'energia i la degeneració dels 4 nivells vibracionals de menor energia.
- c) Escriviu la funció d'ona del primer estat excitat.

Resultats: a) $E_{n_x n_y n_z} = (n_x + 2n_y + 3n_z + 3)h\nu_x$; b) $E_{000} = 3h\nu_x$ (deg. 1), $E_{100} = 4h\nu_x$ (deg.1), $E_{010} = E_{200} = 5h\nu_x$ (deg.2), $E_{001} = E_{300} = E_{110} = 6h\nu_x$ (deg. 3); c) $\Psi_{100} = (\frac{24\alpha_x^5}{\pi^3})^{1/4} x e^{-\alpha_x(x^2+2y^2+3z^2)/2}$

3.7 Relacions d'indeterminació

En la mecànica clàssica, es pressuposa que qualsevol propietat física d'un sistema està ben determinada independentment del seu estat dinàmic, i la precisió amb què l'arribem a conèixer dependrà únicament de la forma com la mesurem. En la mecànica quàntica, el postulat sobre resultats de mesures estableix que un observable d'un sistema no està determinat tret que l'estat del sistema sigui propi de l'operador corresponent. A continuació veurem que, a més, si un observable està ben determinat en un estat, d'altres estaran necessàriament mal determinats, ja que la mesura d'un observable pot “esborrar” la informació prèviament adquirida sobre altres observables. Començarem enunciant un teorema al qual molts textos es refereixen, per raons històriques, com a “principi d'incertesa”, tot i que, com veurem, és demostrable a partir dels postulats enunciat al capítol anterior.

Teorema 8 Les indeterminacions de dos observables A i B en un estat Ψ estan limitades per la relació següent:

$$\Delta_{\Psi}A \Delta_{\Psi}B \geq \frac{1}{2} \left| \langle \Psi | [\hat{A}, \hat{B}] | \Psi \rangle \right| \quad (3.46)$$

⇒ Per demostrar-ho, definim dos operadors \hat{A}' i \hat{B}' com

$$\hat{A}' \equiv \hat{A} - \langle A \rangle_{\Psi}, \quad \hat{B}' \equiv \hat{B} - \langle B \rangle_{\Psi} \quad (3.47)$$

De la definició (2.93) es dedueix que els valors esperats d' \hat{A}'^2 i \hat{B}'^2 són, respectivament, els quadrats de les indeterminacions d' A i de B :

$$\langle \Psi | \hat{A}'^2 | \Psi \rangle = (\Delta_{\Psi}A)^2, \quad \langle \Psi | \hat{B}'^2 | \Psi \rangle = (\Delta_{\Psi}B)^2 \quad (3.48)$$

Calculem ara el quadrat de la norma del vector $\Omega \equiv \hat{A}'\Psi + i\lambda\hat{B}'\Psi$, on λ és un nombre real:

$$\begin{aligned} \|\Omega\|^2 &= \langle \Omega | \Omega \rangle = \langle \hat{A}'\Psi + i\lambda\hat{B}'\Psi | \hat{A}'\Psi + i\lambda\hat{B}'\Psi \rangle \\ &= \langle \hat{A}'\Psi | \hat{A}'\Psi \rangle + i\lambda \langle \hat{A}'\Psi | \hat{B}'\Psi \rangle - i\lambda \langle \hat{B}'\Psi | \hat{A}'\Psi \rangle + \lambda^2 \langle \hat{B}'\Psi | \hat{B}'\Psi \rangle \end{aligned}$$

És immediat comprovar que \hat{A}' i \hat{B}' són hermítics, la qual cosa, junt amb (3.48), ens permet reexpressar la norma anterior en la forma:

$$\|\Omega\|^2 = \langle \Psi | \hat{A}'^2 | \Psi \rangle + i\lambda \langle \Psi | \hat{A}'\hat{B}' | \Psi \rangle - i\lambda \langle \Psi | \hat{B}'\hat{A}' | \Psi \rangle + \lambda^2 \langle \Psi | \hat{B}'^2 | \Psi \rangle$$

Amb els resultats (3.48) i tenint en compte que (vegeu l'exercici 3.10, pàg. 137)

$$\hat{A}'\hat{B}' - \hat{B}'\hat{A}' = [\hat{A}', \hat{B}'] = [\hat{A}, \hat{B}]$$

i que la norma d'un vector ha de ser positiva, s'obté la desigualtat:

$$\|\Omega\|^2 = (\Delta_{\Psi} B)^2 \lambda^2 + \lambda \langle \Psi | i [\widehat{A}', \widehat{B}'] \Psi \rangle + (\Delta_{\Psi} A)^2 \geq 0.$$

És fàcil comprovar que l'operador $i [\widehat{A}', \widehat{B}']$ és hermític (exercici 3.10, pàg. 137), de manera que el seu valor esperat ha de ser real. Atès que λ és qualsevol nombre real, l'equació anterior defineix un polinomi $f(\lambda)$ de segon grau en λ que ha de prendre sempre valors positius:

$$f(\lambda) \equiv a\lambda^2 + b\lambda + c \geq 0 \tag{3.49}$$

amb

$$a \equiv (\Delta_{\Psi} B)^2, \quad b \equiv \langle \Psi | i [\widehat{A}', \widehat{B}'] \Psi \rangle, \quad c \equiv (\Delta_{\Psi} A)^2. \tag{3.50}$$

La representació del polinomi $f(\lambda)$ és una paràbola amb les branques orientades cap al costat positiu de l'eix d'ordinades (fig. 3.31), atès el valor positiu del coeficient a . El mínim de la paràbola es situa en

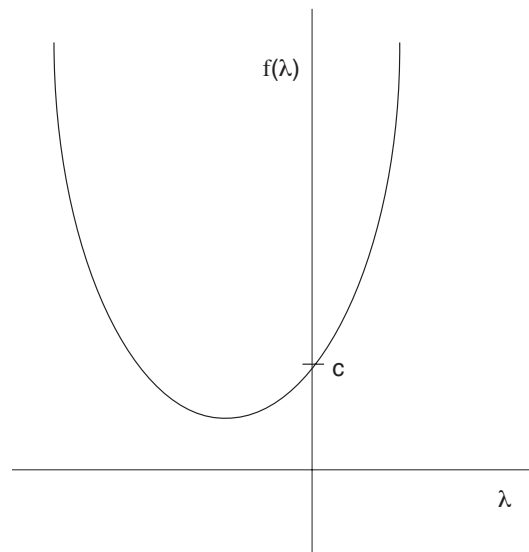


Figura 3.31: Representació gràfica de la funció $f(\lambda) \equiv a\lambda^2 + b\lambda + c$ per a valors positius dels coeficients a , b i c .

$$f'(\lambda) = 2a\lambda + b = 0 \quad \Rightarrow \quad \lambda = -\frac{b}{2a}$$

i pren el valor

$$f\left(-\frac{b}{2a}\right) = a \left(-\frac{b}{2a}\right)^2 + b \left(-\frac{b}{2a}\right) + c = \frac{1}{4a} (4ac - b^2).$$

La desigualtat (3.49), que s’ha de complir per a qualsevol valor de λ , exigeix que aquest mínim sigui ≥ 0 , és a dir, que

$$\begin{aligned} 4ac &\geq b^2 \\ ac &\geq \frac{1}{2}|b|, \end{aligned}$$

cosa que, tenint en compte les definicions (3.50), equival a la relació (3.46).

Exercici 3.10

Donats els operadors \widehat{A}' i \widehat{B}' , definits mitjançant les eqs. (3.47), demostreu que $[\widehat{A}', \widehat{B}'] = [\widehat{A}, \widehat{B}]$ i que, si \widehat{A} i \widehat{B} són operadors hermítics, també ho és l’operador $i[\widehat{A}, \widehat{B}]$.

Aplicuem el teorema anterior als observables x i p_x d’una partícula. El commutador $[\widehat{x}, \widehat{p}_x]$ s’obté de forma immediata a partir del resultat $[\widehat{D}_x, \widehat{x}] = 1$ (exercici 2.15, pàg. 37):

$$[\widehat{x}, \widehat{p}_x] = i\hbar, \tag{3.51}$$

d’on

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{1}{2} |\langle \Psi | i\hbar \Psi \rangle| = \frac{1}{2} |i\hbar \langle \Psi | \Psi \rangle| = \frac{\hbar}{2} \tag{3.52}$$

resultat que és independent de l’estat Ψ considerat. Com que aquest producte d’indeterminacions no pot ser mai zero, no podran existir estats en què ambdós observables estiguin ben determinats. De fet, ni tan sols poden existir estats en què estigui perfectament determinat un d’aquests observables, ja que ambdós són d’espectre continu (vegeu la discussió que segueix a l’eq. 3.6). Les funcions $e^{\pm ikx}$, que corresponen a estats hipotètics en els quals el moment està perfectament definit ($\Delta p_x = 0$) i la posició completament indeterminada ($\Delta x = \infty$), representen casos límit de situacions més realistes (del tipus considerat en l’apèndix L) en què la imprecisió en la posició augmenta ($\Delta x \rightarrow \infty$) a mesura que es precisa millor el moment ($\Delta p_x \rightarrow 0$), mantenint-se sempre la relació $\Delta x \Delta p_x \geq \hbar/2$. Anàlogament, tot augment en la precisió de la posició anirà acompanyat d’una pèrdua de precisió en el moment i, en la hipotètica situació límit que correspon a una partícula de la qual coneixem la posició exacta, ($\Delta x = 0$), hauria de quedar totalment indeterminat el moment ($\Delta p_x = \infty$).¹⁰

Aquests fets s’expliquen fàcilment tenint en compte el postulat del col·lapse: si mesurem la coordenada x d’una partícula que es troba en un estat $\Psi(x)$ (fig. 3.32 a) i obtenim el resultat x_1 amb una precisió elevada (Δx petit), el

¹⁰Observem que, atès que la relació (3.52) és una desigualtat, les implicacions inverses no són certes: el fet que un dels observables, posició o moment, presenti una gran indeterminació en un estat no implica que l’altre hagi d’estar ben determinat.

sistema quedarà en un estat amb una funció d'ona $\Psi_{x_1}(x)$ que tendirà a zero ràpidament a fora de l'interval Δx (fig. 3.32 b); si, a continuació, mesurem p_x i obtenim el resultat $\hbar k$ amb gran precisió (Δp_x petit), la funció d'ona resultant $\Psi_k(x)$ s'assemblarà a e^{ikx} i la seva densitat de probabilitat presentarà una gran dispersió (fig. 3.32 c), de manera que haurem perdut la informació obtinguda en la primera mesura sobre la posició. En efecte, si tornéssim a mesurar x ,

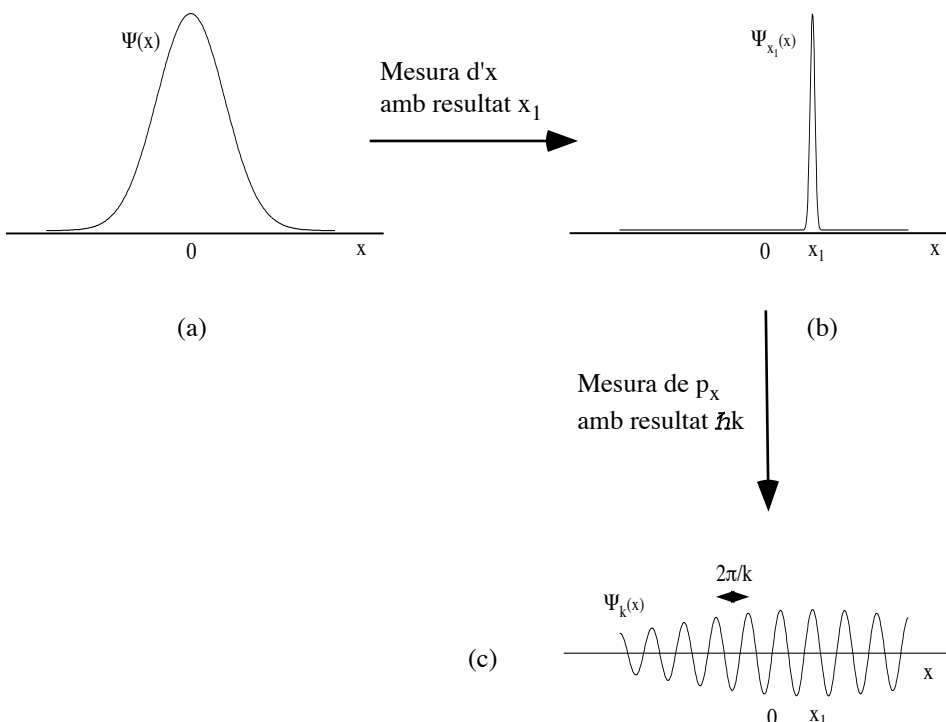


Figura 3.32: Efecte d'una mesura de la posició (b) i d'una mesura posterior del moment (c) sobre l'estat d'una partícula que es troba inicialment en un estat $\Psi(x)$ (a). En c) s'ha representat la part real de la funció d'ona.

podríem obtenir qualsevol resultat dins de l'ampli interval de valors sobre els quals s'estén $\Psi_k(x)$. Els observables x i p_x són, doncs, *incompatibles* en el sentit que la mesura d'un d'ells destrueix, en major o menor grau, la informació que es tenia sobre l'altre.

☞ En la discussió sobre el significat de la penetració en les zones clàssicament prohibides de l'oscil·lador harmònic (apartat 3.4.1) hem vist un exemple semblant a aquest: l'aparent contradicció que es presentava es resolvia també tenint en compte l'efecte d'una mesura en la posició sobre l'energia total, cosa que està relacionada amb la incompatibilitat entre aquests dos observables (vegeu

l'exercici 3.11). A l'apartat 4.3.3 veurem un nou exemple d'aquest fet.

Exercici 3.11

Demostreu que l'energia total d'una partícula que es mou segons l'eix x , sotmesa a una energia potencial $V(x)$, és incompatible amb l'observable posició.

Resultat: $[\hat{H}, \hat{x}] = -i\hbar\hat{p}_x/m$.

Comprovem que es compleix la relació (3.52) en els dos sistemes unidimensionals lligats estudiats fins al moment.

☞ En els estats estacionaris de la caixa de potencial, ambdues indeterminacions augmenten amb l'energia total (exercici 3.5, pàg. 105):

$$\Delta_n x = a\sqrt{\frac{1}{12} - \frac{1}{2\pi^2 n^2}}, \quad \Delta_n p = \frac{n\pi\hbar}{a},$$

i el mateix succeirà amb el seu producte

$$\Delta_n x \Delta_n p = \frac{\hbar}{2}\sqrt{\frac{n^2\pi^2}{3} - 2},$$

que pren el valor mínim a l'estat fonamental:

$$\Delta_1 x \Delta_1 p = \frac{\hbar}{2}\sqrt{\frac{\pi^2}{3} - 2} \approx 1,3\frac{\hbar}{2} > \frac{\hbar}{2}.$$

☞ A l'estat fonamental de l'oscil·lador harmònic unidimensional, les indeterminacions d' x (eq. 2.95)

$$\Delta_0 x = \frac{1}{\sqrt{2\alpha}}$$

i de p (exercici 3.12)

$$\Delta_0 p = \hbar\sqrt{\frac{\alpha}{2}} \tag{3.53}$$

compleixen la relació (3.52) amb el signe d'igualtat: $\Delta_0 x \Delta_0 p = \hbar/2$, és a dir, el seu producte és el mínim permès per a aquesta relació. Per als estats excitats, les indeterminacions $\Delta_n x$ i $\Delta_n p$ creixen amb n , i passarà el mateix amb el seu producte $\Delta_n x \Delta_n p$.

Exercici 3.12

Comproveu l'eq. (3.53).

3.7.1 Justificació de l'energia de punt zero

Molts sistemes quàntics presenten una energia total mínima més gran que zero —l'energia de punt zero— quan els seus equivalents clàssics poden tenir energies nul·les, tal com hem pogut comprovar en estudiar la caixa de potencial i l'oscil·lador harmònic. A continuació, veurem que les relacions d'indeterminació (3.46) impliquen l'existència d'aquestes energies mínimes.

L'espectre de l'operador energia cinètica és positiu, i el mateix ocorre amb l'operador energia potencial; per tant, les mesures d'ambdós observables només poden produir resultats positius, i els seus valors esperats en qualsevol estat hauran de ser també positius:

$$\begin{aligned}\langle \Psi | \hat{T} \Psi \rangle &\geq 0 \\ \langle \Psi | \hat{V} \Psi \rangle &\geq 0.\end{aligned}$$

L'energia total d'un estat estacionari és la suma dels valors esperats de les energies cinètica i potencial:

$$E = \langle \Psi | \hat{H} \Psi \rangle = \langle \Psi | (\hat{T} + \hat{V}) \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{T} \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V} \Psi \rangle \quad (3.54)$$

i, en un hipotètic estat Ψ_0 amb energia total nul·la, els únics valors positius de $\langle \Psi_0 | \hat{T} \Psi_0 \rangle$ i $\langle \Psi_0 | \hat{V} \Psi_0 \rangle$ que sumen zero són

$$\langle \Psi_0 | \hat{T} \Psi_0 \rangle = 0 \quad \text{i} \quad \langle \Psi_0 | \hat{V} \Psi_0 \rangle = 0. \quad (3.55)$$

De la primera relació s'obté

$$\left\langle \Psi_0 \left| \frac{\hat{p}_x^2}{2m} \Psi_0 \right. \right\rangle = \frac{1}{2m} \langle \Psi_0 | \hat{p}_x^2 \Psi_0 \rangle = 0.$$

D'altra banda, $\langle \Psi_0 | \hat{p}_x \Psi_0 \rangle$ ha d'anul·lar-se en qualsevol estat lligat (si la partícula roman en una regió delimitada de l'espai, la mitjana del vector velocitat ha de ser nul·la), de manera que

$$\Delta p_x = \sqrt{\langle \Psi_0 | \hat{p}_x^2 \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \hat{p}_x \Psi_0 \rangle^2} = 0.$$

La indeterminació en la posició d'una partícula en una caixa no pot ser major que a

$$\Delta x \leq a,$$

ja que només poden obtenir-se valors en l'interval $(0, a)$ en mesurar-la. En l'oscil·lador, la segona de les relacions (3.55) implica

$$\left\langle \Psi_0 \left| \frac{1}{2} k x^2 \Psi_0 \right. \right\rangle = \frac{1}{2} k \langle \Psi_0 | x^2 \Psi_0 \rangle = 0$$

i, atès que $\langle \Psi_0 | \hat{x} \Psi_0 \rangle$ ha d'anul·lar-se a causa del caràcter parell de la densitat de probabilitat dels estats estacionaris (exercici 3.14, pàg. 150),

$$\Delta x = \sqrt{\langle \Psi_0 | \hat{x}^2 \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \hat{x} \Psi_0 \rangle^2} = 0.$$

Concloem, doncs, que en el suposat estat d'energia total nul·la $\Delta x \Delta p = 0$ tant per a la caixa de potencial com per a l'oscil·lador harmònic. La relació d'indeterminació posició-moment (eq. 3.52) exclou, doncs, la possibilitat que tals estats existeixin.

3.7.2 Indeterminació energia-temps

A diferència dels observables d'un sistema, el temps no té un operador quàntic associat i juga un paper diferent: apareix com un paràmetre respecte del qual pot variar l'estat i, amb aquest, les seves propietats. Tanmateix, hi ha una relació d'indeterminació energia-temps formalment idèntica a la que lliga les indeterminacions en x i p_x (eq. 3.52):

$$\boxed{\tau_\Psi \Delta_\Psi H \geq \hbar/2}, \quad (3.56)$$

on $\Delta_\Psi H$ representa, com de costum, la indeterminació en l'energia i τ_Ψ és l'interval de temps necessari per poder detectar algun canvi significatiu en l'estat del sistema com a conseqüència de l'evolució temporal de la seva funció d'ona, temps al qual ens referirem com la *vida mitjana de l'estat*.

⇒ Per demostrar la desigualtat (3.56) començarem per calcular la derivada temporal del valor esperat d'un observable qualsevol A en un estat descrit per la funció d'ona Ψ_t :

$$\frac{d}{dt} \langle \Psi_t | \hat{A} \Psi_t \rangle = \left\langle \frac{\partial \Psi_t}{\partial t} | \hat{A} \Psi_t \right\rangle + \left\langle \Psi_t | \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \Psi_t \right\rangle + \left\langle \Psi_t | \hat{A} \frac{\partial \Psi_t}{\partial t} \right\rangle.$$

L'equació de Schrödinger dependent del temps (eq. 2.97) permet substituir la derivada temporal de Ψ_t per $\frac{1}{i\hbar} \hat{H} \Psi_t$:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \Psi_t | \hat{A} \Psi_t \rangle &= \left\langle \frac{1}{i\hbar} \hat{H} \Psi_t | \hat{A} \Psi_t \right\rangle + \left\langle \Psi_t | \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \Psi_t \right\rangle + \left\langle \Psi_t | \hat{A} \frac{1}{i\hbar} \hat{H} \Psi_t \right\rangle \\ &= \frac{-1}{i\hbar} \langle \Psi_t | \hat{H} \hat{A} \Psi_t \rangle + \left\langle \Psi_t | \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \Psi_t \right\rangle + \frac{1}{i\hbar} \langle \Psi_t | \hat{A} \hat{H} \Psi_t \rangle \end{aligned}$$

i, introduint el commutador $[\hat{A}, \hat{H}] = \hat{A}\hat{H} - \hat{H}\hat{A}$,

$$\frac{d}{dt} \langle \Psi_t | \hat{A} \Psi_t \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle \Psi_t | [\hat{A}, \hat{H}] \Psi_t \rangle + \left\langle \Psi_t | \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \Psi_t \right\rangle. \quad (3.57)$$

Si l'operador corresponent a l'observable no depèn explícitament del temps, com ocorre, per exemple, amb els observables d'un sistema conservatiu, s'anul·larà el terme $\langle \Psi_t | (\partial \hat{A} / \partial t) \Psi_t \rangle$, quedant

$$\frac{d}{dt} \langle \Psi_t | \hat{A} \Psi_t \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle \Psi_t | [\hat{A}, \hat{H}] \Psi_t \rangle. \quad (3.58)$$

Aplicant la relació d'indeterminació (3.46) als observables A i H i tenint en compte l'equació anterior, s'obté:

$$\Delta_\Psi A \Delta_\Psi H \geq \frac{1}{2} \left| i\hbar \frac{d}{dt} \langle \Psi_t | \hat{A} \Psi_t \rangle \right| = \frac{\hbar}{2} \left| \frac{d}{dt} \langle \Psi_t | \hat{A} \Psi_t \rangle \right|. \quad (3.59)$$

Per poder afirmar que l'observable A ha sofert un canvi significatiu, haurà de produir-se una variació en el seu valor esperat $\langle A \rangle_\Psi$ de l'ordre, com a mínim, de la seva indeterminació $\Delta_\Psi A$, la qual cosa requerirà un temps $\tau_\Psi(A)$:

$$\tau_\Psi(A) = \frac{\Delta_\Psi A}{|d\langle A \rangle_\Psi / dt|}$$

i, si aïllem $|d\langle A \rangle_\Psi / dt|$ de l'eq. (3.59), obtenim la delimitació següent per a aquest temps:

$$\tau_\Psi(A) \geq \frac{\hbar}{2\Delta_\Psi H}. \quad (3.60)$$

N'hi haurà prou amb que un sol observable del sistema (l'operador del qual no depengui del temps) pateixi un canvi significatiu perquè puguem afirmar que l'estat del sistema ha canviat, per la qual cosa definirem la vida mitjana τ_Ψ de l'estat com el valor de $\tau_\Psi(A)$ per a l'observable A que canviï més ràpidament:

$$\tau_\Psi = \inf\{\tau_\Psi(A)\}. \quad (3.61)$$

Aplicant, finalment, la relació (3.60) a aquest observable, obtenim la desigualtat

$$\tau_\Psi \geq \frac{\hbar}{2\Delta_\Psi H},$$

que és equivalent a la relació (3.56) que volíem demostrar.

- ☞ Apliquem la relació (3.56) a una partícula lliure en un estat no estacionari descrit per un paquet d'ones. A l'apèndix L es dedueix la relació següent entre els valors esperats de la posició i la velocitat de la partícula:

$$\langle x \rangle_t = \langle v \rangle t,$$

és a dir,

$$\frac{d\langle x \rangle_t}{dt} = \langle v \rangle.$$

Aquest sistema només té dos observables independents, que poden ser la posició i la velocitat. Aquesta última es manté constant, per la qual cosa serà la posició la que determini la vida mitjana de l'estat:

$$\tau_\Psi = \tau_\Psi(x) = \frac{\Delta_t x}{\langle v \rangle}.$$

Si substituïm aquest resultat en la desigualtat (3.56):

$$\Delta_\Psi H \geq \frac{\hbar \langle v \rangle}{2\Delta_t x},$$

obtenim una fita inferior per a la determinació de l'energia de la partícula, inversament proporcional a la indeterminació de la seva posició. Aquestes indeterminacions resulten totalment negligibles en els problemes macroscòpics. Per exemple, per a una pilota que es mou a 100 m/s, la posició de la qual coneixem amb una precisió d'1 mm, s'obté:

$$\Delta_\Psi H \geq 5 \times 10^{-28} \text{ J}.$$

☞ Si apliquem la relació (3.56) a un estat estacionari trobem una situació límit similar a la que hem vist en aplicar la relació d’indeterminació posició–moment a una funció pròpia de l’operador moment: si Ψ és funció pròpia del hamiltonià, $\Delta_\Psi H = 0$ i τ_Ψ ha de ser infinit, la qual cosa està d’acord amb el fet que les propietats dels estats estacionaris no canvien amb el temps. En realitat, l’únic estat estacionari d’un sistema amb una vida mitjana infinita és el fonamental, ja que qualsevol estat excitat pot passar espontàniament a un estat d’energia inferior emetent l’energia sobrant en forma de radiació electromagnètica (capítol 7). Per tant, els estats excitats tenen una vida mitjana finita i una indeterminació no nul·la en la seva energia, ambdues lligades per la relació (3.56): com menys vida mitjana, més indeterminació en l’energia de l’estat, i viceversa. La forma habitual de determinar les vides mitjanes consisteix a mesurar el temps de desexcitació o descomposició de molts sistemes iguals, detectant l’emissió de fotons o d’altres partícules produïdes durant el procés.

3.8 Observables compatibles

Diem que dos observables són *compatibles* quan els operadors associats a ells commuten entre si:

$$A \text{ i } B \text{ compatibles} \iff [\hat{A}, \hat{B}] = 0.$$

La relació d’indeterminació corresponent a dos observables compatibles, A i B , no aporta informació útil sobre els valors de ΔA i de ΔB , ja que es redueix a una desigualtat trivial:

$$\Delta A \Delta B \geq 0.$$

El teorema que enunciem a continuació, però, garanteix l’existència d’un conjunt complet d’estats en què ambdós observables estan ben determinats ($\Delta A = \Delta B = 0$). Com veurem, això es tradueix en la possibilitat de mesurar-los consecutivament en un mateix sistema sense que la informació obtinguda sobre un d’ells en la primera mesura es perdi en mesurar l’altre observable, la qual cosa no seria, en general, possible si els dos observables no fossin compatibles, com hem vist a la pàg. 138.

Teorema 9 Dos operadors commuten si, i només si, existeix un conjunt complet de funcions pròpies d’ambdós operadors.

⇒ Començarem demostrant un dels dos sentits de la doble implicació. Considerem $\{\dots \Phi_i \dots\}$, un conjunt complet de funcions pròpies dels operadors \hat{A} i \hat{B} , que suposarem d'espectre discret:

$$\hat{A}\Phi_i = a_i\Phi_i, \quad \hat{B}\Phi_i = b_i\Phi_i.$$

Atès que el conjunt $\{\dots \Phi_i \dots\}$ és complet, qualsevol funció Ψ de l'espai de Hilbert es podrà descomposar en la forma

$$\Psi = \sum_i c_i \Phi_i.$$

El resultat d'aplicar $[\hat{A}, \hat{B}]$ a aquesta funció serà

$$\begin{aligned} [\hat{A}, \hat{B}]\Psi &= (\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})\Psi = (\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}) \sum_i c_i \Phi_i \\ &= \sum_i c_i (\hat{A}\hat{B}\Phi_i - \hat{B}\hat{A}\Phi_i) = \sum_i c_i (\hat{A}b_i\Phi_i - \hat{B}a_i\Phi_i) \\ &= \sum_i c_i (b_i a_i \Phi_i - a_i b_i \Phi_i) = 0 \end{aligned}$$

i, ja que Ψ pot ser qualsevol funció de l'espai de Hilbert,

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

Per demostrar el sentit invers construirem una base de funcions pròpies dels dos operadors. Escollim un conjunt complet $\{\dots \Phi_i \dots\}$ de funcions pròpies de \hat{B} :

$$\hat{B}\Phi_i = b_i\Phi_i.$$

Aplicant a ambdós membres l'operador \hat{A} i utilitzant la hipòtesi $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$,

$$\begin{aligned} \hat{A}\hat{B}\Phi_i &= \hat{A}b_i\Phi_i \\ \hat{B}(\hat{A}\Phi_i) &= b_i(\hat{A}\Phi_i), \end{aligned} \tag{3.62}$$

veiem que cada funció $\hat{A}\Phi_i$ és pròpia de \hat{B} amb valor propi b_i . Si aquest no és degenerat, només hi haurà una funció pròpia de \hat{B} independent amb aquest valor propi, per la qual cosa les dues funcions pròpies Φ_i i $\hat{A}\Phi_i$ podran diferir només en un factor constant a_i :

$$\hat{A}\Phi_i = a_i\Phi_i,$$

és a dir, Φ_i serà una funció pròpia d' \hat{A} i de \hat{B} simultàniament. Si b_i té degeneració $d_i > 1$, el màxim que podem afirmar a partir de l'eq. (3.62) és que $\hat{A}\Phi_i$ pertanyerà al subespai propi de \hat{B} amb valor propi b_i , per la qual cosa haurà

de poder expressar-se com a combinació lineal de les d_i funcions pròpies de \widehat{B} amb aquell valor propi $\{\Phi_{i,1}, \dots, \Phi_{i,d_i}\}$:

$$\widehat{A}\Phi_i = \sum_{j=1}^{d_i} c_{ji} \Phi_{i,j}.$$

Si resollem l'equació de valors propis de l'operador \widehat{A} restringit al subespai esmentat, obtindrem el canvi de la base $\{\Phi_{i,1}, \dots, \Phi_{i,d_i}\}$ a una nova base $\{\Psi_{i,1}, \dots, \Psi_{i,d_i}\}$ formada per funcions que seran pròpies d' \widehat{A} (vegeu l'eq. (2.65) i la discussió que l'acompanya) sense deixar de ser-ho de \widehat{B} , ja que continuen pertanyent al mateix subespai propi d'aquest operador. Repetint aquest procés per a cada valor propi, haurem obtingut una base de funcions pròpies comunes a ambdós operadors.

La compatibilitat entre dos observables pot dependre del sistema concret al que aquests corresponguin.

☞ Considerem, per exemple, els observables energia total i moment d'una partícula, el moviment de la qual està restringit a l'eix x i sotmesa a una energia potencial $V(x)$. Per veure si són compatibles, calculem el commutador $[\widehat{H}, \widehat{p}_x]$:

$$[\widehat{H}, \widehat{p}_x] = [\widehat{T} + \widehat{V}, \widehat{p}_x] = \left[\frac{\widehat{p}_x^2}{2m}, \widehat{p}_x \right] + [V(x), \widehat{p}_x].$$

Com que $\widehat{p}_x^2 \widehat{p}_x = \widehat{p}_x^3 = \widehat{p}_x \widehat{p}_x^2$, el primer d'aquests dos commutadors és nul. Per calcular el segon, l'aplicarem sobre una funció qualsevol $\Psi(x)$:

$$[V(x), \widehat{p}_x] \Psi(x) = V \widehat{p}_x \Psi - \widehat{p}_x V \Psi = -i\hbar \left(V \frac{d\Psi}{dx} - \frac{dV}{dx} \Psi - V \frac{d\Psi}{dx} \right) = i\hbar \frac{dV}{dx} \Psi$$

és a dir,

$$[\widehat{H}, \widehat{p}_x] = i\hbar \frac{dV(x)}{dx}. \tag{3.63}$$

Aquest resultat indica que els operadors \widehat{H} i \widehat{p}_x només commuten si l'energia potencial és una constant, és a dir, per a la partícula lliure. En tal cas, haurà d'existir un conjunt complet de funcions pròpies d' \widehat{H} i de \widehat{p}_x , funcions que, tal com s'ha vist a la secció 3.1, són de la forma $e^{\pm ikx}$.

Exercici 3.13

Demostreu que el hamiltonià d'una partícula lliure que es mou en una direcció arbitrària de l'espai commuta amb els tres components cartesianes del seu moment lineal.

☞ Per veure com es relaciona l'existència d'un conjunt complet de funcions pròpies de dos observables amb la possibilitat de mesurar-los consecutivament sense perdre-hi informació, recorrerem de nou a l'exemple utilitzat repetidament en el capítol 2 per il·lustrar diferents aspectes del procés de mesura: un sistema les funcions pròpies del qual formen un espai de Hilbert real de dimensió tres i un operador \hat{A} que té un valor propi a_1 doblement degenerat i un altre a_2 de no degenerat (fig. 3.33). Suposem que B és un altre observable del siste-

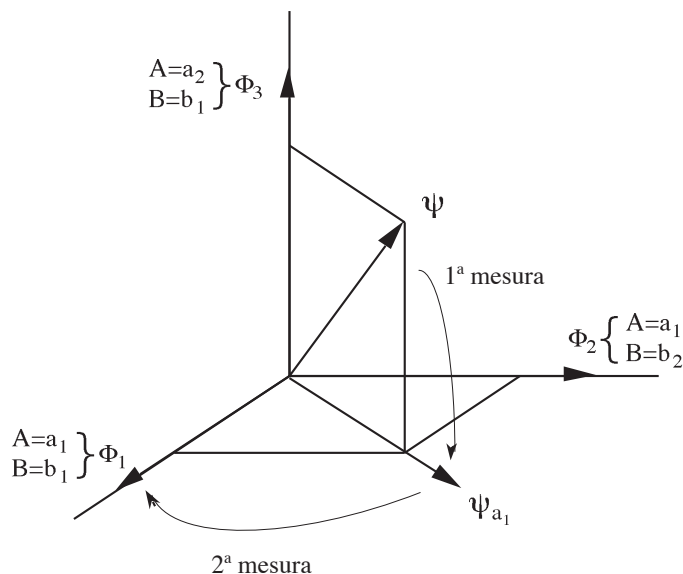


Figura 3.33: Efecte d'una mesura de l'observable A amb resultat a_1 seguida d'una mesura de l'observable B amb resultat b_1 en l'estat ψ d'un sistema amb un espai de Hilbert tridimensional real.

ma, compatible amb A , i que $\{\Phi_1, \Phi_2, \Phi_3\}$ és un conjunt complet de funcions pròpies d' \hat{A} i \hat{B} de tal manera que:

$$\begin{aligned} \hat{A}\Phi_1 &= a_1\Phi_1, & \hat{A}\Phi_2 &= a_1\Phi_2, & \hat{A}\Phi_3 &= a_2\Phi_3 \\ \hat{B}\Phi_1 &= b_1\Phi_1, & \hat{B}\Phi_2 &= b_2\Phi_2, & \hat{B}\Phi_3 &= b_1\Phi_3 \end{aligned}$$

amb $b_1 \neq b_2$, és a dir, les funcions Φ_1 i Φ_2 , que són degenerades respecte d' \hat{A} , no ho són respecte de \hat{B} , i les funcions Φ_1 i Φ_3 , que són degenerades respecte de \hat{B} , no ho són respecte d' \hat{A} . Si mesurem \hat{A} en un estat qualsevol Ψ i obtenim a_1 com a resultat, l'estat es transforma en la projecció de Ψ sobre el pla horitzontal, estat en què A pren, amb certesa, el valor a_1 i al qual ens referirem com Ψ_{a_1} (fig. 3.33). Si, a continuació, mesurem B i obtenim b_1 , l'estat Ψ_{a_1} es transforma en la seva projecció sobre el pla vertical que conté les funcions Φ_1 i Φ_3 , és a dir, en Φ_1 . En aquest últim estat, B pren, amb certesa, el valor b_1 i, com que la segona projecció s'ha produït dins d'un subespai propi d' \hat{A}

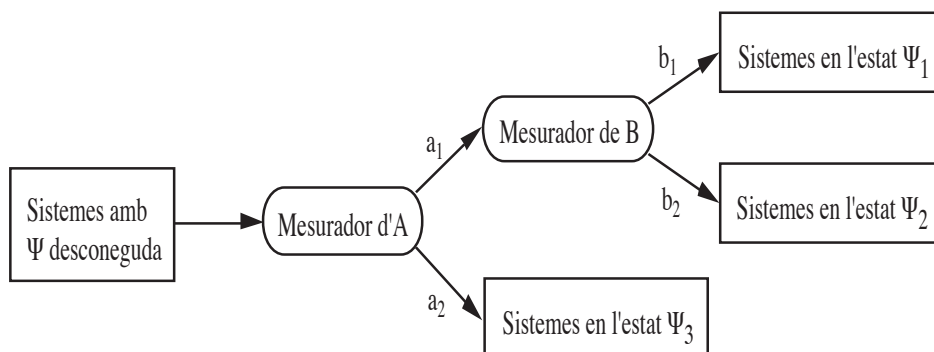


Figura 3.34: Preparació de sistemes en estats amb funció d'ona coneguda mitjançant mesures consecutives de dos observables A i B compatibles.

(el pla horitzontal), aquest observable continua estant ben determinat (amb valor a_1). Per tant, la segona mesura ha conservat la informació obtinguda a la primera, cosa que no passava, per exemple, en mesurar consecutivament els observables incompatibles posició i moment d'una partícula (vegeu la discussió subsegüent a l'eq. (3.52)) o l'energia total i la posició d'un oscil·lador harmònic unidimensional (apartat 3.4.1).

L'acumulació d'informació que es produeix en mesurar observables compatibles ens dona la clau per completar la preparació d'un estat quan la mesura d'un observable no és suficient per determinar unívocament la funció d'ona (vegeu el final de la secció 2.6).

☞ Tornant a l'exemple anterior, si no coneixem l'estat de partida Ψ , la mesura d' A amb resultat a_1 no determina l'estat Ψ_{a_1} resultant (pot ser qualsevol vector del pla horitzontal), però la mesura posterior de B amb resultat b_1 sí determina unívocament la funció d'ona final (Φ_1), independentment de quin fos l'estat de partida Ψ . Si separem els sistemes que han produït els resultats a_1 i a_2 en mesurar A i, sobre els primers, mesurem B i els separem de nou segons els valors obtinguts (fig. 3.34), haurem aconseguit classificar els sistemes en tres grups amb funcions d'ona unívocament determinades.

☞ Així, si mesurem l'energia cinètica d'una partícula lliure amb una elevada precisió, la funció d'ona de l'estat en què queda la partícula pot ser (aproximadament) una de les funcions (3.3) o (3.4) o qualsevol combinació lineal d'aquestes; però si tot seguit mesurem el moment lineal, compatible amb l'energia cinètica (eq. 3.63), i obtenim el resultat $\hbar k$, la partícula quedarà descrita per la funció e^{ikx} .

Pot ocórrer que la mesura de dos observables compatibles no sigui suficient per determinar unívocament l'estat d'un sistema; per exemple, si la mesura del primer observable condueix a un valor triplement degenerat i la del segon projecta

l'estat resultant de la primera sobre un pla, l'estat final podrà ser qualsevol vector d'aquest pla. En tal cas, haurem de recórrer a un tercer observable compatible amb els dos anteriors per completar la preparació de l'estat. En general, la preparació d'un estat pot requerir la mesura de diversos observables i, per tal que la mesura de cada nou observable no afecti els valors prèviament obtinguts per als anteriors, és necessari que aquests siguin compatibles amb el nou observable. Això garanteix l'existència d'un conjunt complet de funcions pròpies de tots ells, tal com estableix la generalització següent del teorema 9:

Teorema 10 Donat un conjunt d'operadors $\{\widehat{A}, \widehat{B}, \widehat{C}, \dots\}$, totes les possibles parelles $\{\widehat{A}, \widehat{B}\}, \{\widehat{A}, \widehat{C}\}, \dots \{\widehat{B}, \widehat{C}\}, \dots$ commuten si, i només si, existeix un conjunt complet de funcions pròpies de tots ells.

En aquest cas, direm que els observables A, B, C, \dots són compatibles. L'exigència de commutativitat entre *totes* les possibles parelles d'operadors és necessària ja que aquesta no és una propietat transitiva: pot ocórrer que sigui $[\widehat{A}, \widehat{B}] = [\widehat{B}, \widehat{C}] = 0$, però $[\widehat{A}, \widehat{C}] \neq 0$, com veurem en estudiar el moment angular (secció 3.10).

L'anterior “recepta” per preparar estats elimina part del misteri que envolta la introducció de les funcions d'ona en el primer postulat: tot i que aquestes funcions d'ona no siguin directament “mesurables”, podem, en principi, mesurar una o més propietats que determinen unívocament una funció d'ona, la qual és una representació matemàtica de la informació obtinguda en aquelles mesures.

☞ Un exemple de conjunt d'observables compatibles el constitueixen els tres components cartesianes del moment lineal d'una partícula. La seva compatibilitat és conseqüència immediata de la igualtat entre derivades parcials creuades:

$$[\widehat{p}_x, \widehat{p}_y] = -\hbar^2 \left(\frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial y} - \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial}{\partial x} \right) = 0, \quad \text{etc.} \quad (3.64)$$

i implica l'existència d'un conjunt complet d'estats en què els tres components estiguin determinats. La forma de les funcions d'ona d'aquests estats s'indica a l'exercici 3.1 (pàg. 94).

☞ En el capítol 4 veurem que els estats estacionaris d'un àtom d'hidrogen es poden identificar mitjançant quatre nombres quàntics, n, l, m i m_s , que determinen els valors propis dels observables compatibles H, L^2, L_z i S_z .

Observem que la compatibilitat entre dos observables, A i B , no implica que aquests hagin d'estar ben determinats en qualsevol estat del sistema: encara que existeixi un conjunt complet $\{\dots \Phi_i, \dots\}$ d'estats en què es doni aquesta determinació simultània, hi haurà molts altres en què un d'ells o els dos tinguin indeterminacions no nul·les. Així, qualsevol combinació lineal de funcions pròpies

d' \hat{A} i \hat{B} amb valors propis diferents per a un d'aquests operadors (o per als dos), no serà pròpia d'aquest operador (o dels dos) i representarà un estat en què el(s) observable(s) corresponent(s) no estarà(an) ben determinat(s) (vegeu el teorema 1, pàg. 45).

☞ Per exemple, a l'espai de Hilbert tridimensional que abans hem considerat, les dues funcions d'ona

$$\begin{aligned}\bar{\Phi}_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_1 + \Phi_2) \\ \bar{\Phi}_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_1 - \Phi_2)\end{aligned}$$

continuen sent pròpies d' \hat{A} , però no ho són de \hat{B} .

3.9 Constants del moviment

Una *constant del moviment* d'un sistema és un observable amb un valor esperat independent del temps en qualsevol estat del sistema:

$$\boxed{\frac{d}{dt} \langle \Psi_t | \hat{A} \Psi_t \rangle = 0 \quad \forall \Psi_t \in \mathcal{H}} \quad (3.65)$$

D'acord amb l'eq. (3.57), les constants del moviment han de complir l'equació:

$$\frac{1}{i\hbar} \langle \Psi_t | [\hat{A}, \hat{H}] \Psi_t \rangle + \left\langle \Psi_t \left| \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \Psi_t \right. \right\rangle = 0,$$

la qual, si l'operador corresponent no depèn del temps, es redueix a

$$\langle \Psi_t | [\hat{A}, \hat{H}] \Psi_t \rangle = 0.$$

Com que aquesta relació s'ha de complir per a totes les funcions d'ona possibles del sistema,

$$\boxed{[\hat{A}, \hat{H}] = 0} \quad (3.66)$$

Els passos de l'eq. (3.65) a la (3.66) es poden invertir, de manera que un observable amb un operador que no depengui del temps (com passa amb els observables dels sistemes conservatius), serà una constant del moviment si, i només si, commuta amb el hamiltonià del sistema.

☞ Dos exemples trivials de constants del moviment són l'energia total d'un sistema conservatiu i el moment d'una partícula lliure (vegeu l'eq. (3.63) i la discussió subsegüent). En la propera secció estudiarem constants del moviment molt importants per a les partícules sotmeses a forces centrals.

El nostre interès per les constants del moviment no es deriva tant de l'eq. (3.65) com de la possibilitat que ofereixen de “classificar” els estats estacionaris d'un sistema que corresponen a nivells degenerats. Per veure què significa aquesta afirmació, hem de considerar un sistema que tingui nivells energètics degenerats. Quan vulguem resoldre l'equació de Schrödinger per trobar un conjunt d'estats estacionaris, se'ns presentaran diferents opcions en l'elecció de les funcions pròpies corresponents a cada valor propi degenerat. Una opció convenient consisteix a escollir funcions que siguin pròpies d'una o més constants del moviment amb algun valor propi diferent. L'existència d'aquestes funcions queda garantida pel teorema 10 (pàg. 148). D'aquesta manera, indicant el valor de l'energia i els valors d'aquestes constants del moviment, quedarà especificat un únic estat estacionari.

- ☞ En l'exercici 3.14 es demostra que l'observable paritat és una constant del moviment d'una partícula restringida a moure's segons un eix i sotmesa a una energia potencial parella. Això explica que les funcions d'ona que representen estats estacionaris de la partícula siguin parelles o senars alternativament, com hem vist en els casos de l'oscil·lador harmònic unidimensional (secció 3.4) i de la caixa de potencial unidimensional centrada (exercici 3.2, pàg. 99).

Exercici 3.14

☞ L'operador paritat en l'espai de funcions d'una variable es defineix de la manera següent: $\hat{\Pi}f(x) = f(-x)$.

- a) Demostreu que $\hat{\Pi}$ és hermitic.
- b) Comproveu que $\hat{\Pi}^2$ és igual a l'operador identitat i empreu aquest fet per demostrar que els únics valors propis de $\hat{\Pi}$ són ± 1 i que les funcions pròpies amb valors propis $+1$ i -1 són, respectivament, parelles i senars.
- c) Demostreu que $\hat{\Pi}$ commuta amb el hamiltonià de qualsevol partícula restringida a moure's segons l'eix x i sotmesa a una energia potencial $V(x)$ parella.
- d) Posat que els estats estacionaris lligats d'una partícula unidimensional són no degenerats ([Galindo] §4.2), demostreu que si l'energia potencial és parella, les funcions d'ona que descriuen aquests estats han de ser parelles o senars.
- e) Posat que el nombre de nodes dels estats estacionaris lligats d'una partícula unidimensional augmenta d'un en un amb l'energia començant en zero ([Galindo] §4.2), mostreu que si l'energia potencial és parella, aquests estats han de tenir una paritat alternant i l'estat fonamental ha de ser parell.

D'altra banda, els valors de les constants del moviment ens indiquen un procediment per preparar cada estat estacionari: n'hi haurà prou amb mesurar l'energia i les constants del moviment necessàries per especificar l'estat, tot filtrant els valors oportuns.

- ☞ Per exemple, l'estat ϕ_{2p_1} d'un àtom d'hidrogen és, com veurem en el capítol 4, una funció pròpia del hamiltonià i del mòdul i el component z del moment angular. Per tant, es podrà preparar mesurant l'energia mitjançant tècniques

espectroscòpiques, i el moment angular mitjançant el dispositiu que es descriurà en la secció 4.3. D'altra banda, el moment angular és un observable adequat per classificar els estats estacionaris de cada nivell energètic, donada la seva rellevància indiscutible en l'estudi de l'estructura atòmica i, en particular, la seva intervenció en les regles de selecció que determinen les transicions permeses (capítol 7).

3.10 Moment angular orbital d'una partícula

L'observable moment angular juga un paper important tant en la mecànica clàssica com en la quàntica. En el context clàssic, la seva importància va lligada a les lleis de conservació que es deriven de la seva equació d'evolució:

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \vec{\tau},$$

on \vec{L} és el moment angular total del sistema i $\vec{\tau}$ és el moment resultant de totes les forces externes que actuen sobre el sistema, ambdós calculats respecte d'un punt fix en un sistema inercial. La conservació d' \vec{L} es dedueix de forma trivial per a un sistema aïllat (si no actua cap força externa sobre el sistema, $\vec{\tau} = 0$), però també es compleix en una classe important de sistemes no aïllats: aquells en què les partícules estan sotmeses únicament a forces que depenen de la distància a un punt fix en un sistema inercial (*centre de forces*), és a dir, *forces centrals*. En efecte, prenent aquest punt com a origen de coordenades,

$$\vec{\tau} = \sum_i \vec{r}_i \times \vec{F}_i = 0.$$

En la mecànica quàntica, el paper del moment angular és encara més destacat perquè, a les lleis de conservació esmentades, cal afegir l'existència d'una nova forma de moment angular que no té anàleg clàssic, l'*spin*, que es descriurà en el pròxim capítol. De moment, ens limitarem a analitzar l'observable quàntic associat al moment angular clàssic d'una partícula:

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p},$$

observable que denominarem *moment angular orbital*.

Atès que el moment angular clàssic d'una partícula és una propietat vectorial, li correspondrà un operador quàntic vectorial o, el que és el mateix, un operador escalar per a cadascun dels seus components. D'acord amb el segon postulat, construïrem aquests operadors a partir de les expressions clàssiques corresponents en funció dels components cartesianes de la posició i el moment (lineal) de la partícula:

$$\begin{aligned} \vec{L} &= \vec{r} \times \vec{p} = \begin{vmatrix} \vec{u}_x & \vec{u}_y & \vec{u}_z \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix} \\ &= (yp_z - zp_y)\vec{u}_x + (zp_x - xp_z)\vec{u}_y + (xp_y - yp_x)\vec{u}_z, \end{aligned}$$

és a dir,

$$\widehat{L}_x = \widehat{y}\widehat{p}_z - \widehat{z}\widehat{p}_y = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right), \quad (3.67)$$

$$\widehat{L}_y = \widehat{z}\widehat{p}_x - \widehat{x}\widehat{p}_z = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right), \quad (3.68)$$

$$\widehat{L}_z = \widehat{x}\widehat{p}_y - \widehat{y}\widehat{p}_x = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right). \quad (3.69)$$

La primera qüestió que analitzarem és la de la compatibilitat entre els diferents components del moment angular, ja que d'ella dependrà la possibilitat de tenir ben determinat aquest observable vectorial.

⇒ Per calcular el commutador $[\widehat{L}_x, \widehat{L}_y]$ aplicarem els productes $\widehat{L}_x\widehat{L}_y$ i $\widehat{L}_y\widehat{L}_x$ a una funció $f(x, y, z)$ qualsevol i restarem els resultats que se n'obtinguin:

$$\begin{aligned} \widehat{L}_x\widehat{L}_y f &= -\hbar^2 \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \left(z \frac{\partial f}{\partial x} - x \frac{\partial f}{\partial z} \right) \\ &= -\hbar^2 \left(y \frac{\partial f}{\partial x} + yz \frac{\partial^2 f}{\partial z \partial x} - yx \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} - z^2 \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} + zx \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial z} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \widehat{L}_y\widehat{L}_x f &= -\hbar^2 \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \left(y \frac{\partial f}{\partial z} - z \frac{\partial f}{\partial y} \right) \\ &= -\hbar^2 \left(zy \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial z} - z^2 \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} - xy \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} + x \frac{\partial f}{\partial y} + xz \frac{\partial^2 f}{\partial z \partial y} \right) \end{aligned}$$

$$[\widehat{L}_x, \widehat{L}_y] f = -\hbar^2 \left(y \frac{\partial f}{\partial x} - x \frac{\partial f}{\partial y} \right) = i\hbar (-i\hbar) \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) f = i\hbar \widehat{L}_z f$$

i, atès que aquest resultat es compleix per a qualsevol funció f ,

$$[\widehat{L}_x, \widehat{L}_y] = i\hbar \widehat{L}_z. \quad (3.70)$$

De la mateixa manera, es verifiquen les altres dues relacions, que es poden obtenir permutant cíclicament els índexs x , y i z a l'equació anterior:

$$[\widehat{L}_y, \widehat{L}_z] = i\hbar \widehat{L}_x, \quad (3.71)$$

$$[\widehat{L}_z, \widehat{L}_x] = i\hbar \widehat{L}_y. \quad (3.72)$$

Aquestes relacions de commutació mostren que, a diferència del que ocorre amb el moment lineal (eq. 3.64), els components cartesianes del vector moment angular són observables incompatibles entre si i, per tant, no podran existir conjunts complets de funcions d'ona amb el vector moment angular completament determinat. En canvi, els tres components són compatibles amb el quadrat del mòdul del moment angular:

$$L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2,$$

com es comprova fàcilment si fem servir les eqs. (2.31) i l'eq. (G.4).

⇒ En efecte,

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

és a dir,

$$[\widehat{L}_x, \widehat{L}^2] = 0. \quad (3.73)$$

De forma anàloga, es dedueix que

$$[\widehat{L}_y, \widehat{L}^2] = [\widehat{L}_z, \widehat{L}^2] = 0. \quad (3.74)$$

Aquesta compatibilitat garanteix l'existència d'un conjunt complet de funcions d'ona amb el mòdul i un dels components del moment angular ben definits. Donada l'equivalència entre els tres eixos cartesianes, ens limitarem a buscar un conjunt de funcions pròpies d' \widehat{L}^2 i un dels components \widehat{L}_i . Escollirem el component z , que és el que té l'expressió més senzilla en coordenades esfèriques (apèndix B). Aquestes són les coordenades idònies per resoldre el doble problema dels valors propis, ja que tant \widehat{L}^2 com \widehat{L}_z són independents de la coordenada radial (eqs. (2.36) i (B.2)):

$$\widehat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (3.75)$$

$$\widehat{L}^2 = -\hbar^2 \left\{ \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\}. \quad (3.76)$$

Gràcies a això ens podem limitar a buscar funcions pròpies que depenguin només de les dues coordenades angulars:

$$\widehat{L}_z Y(\theta, \varphi) = bY(\theta, \varphi) \quad (3.77)$$

$$\widehat{L}^2 Y(\theta, \varphi) = cY(\theta, \varphi). \quad (3.78)$$

En efecte, el producte de qualsevol funció radial $R(r)$ i una funció angular $Y(\theta, \varphi)$ pròpia d' \widehat{L}_z i \widehat{L}^2 :

$$\phi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y(\theta, \varphi)$$

serà també una funció pròpia d' \widehat{L}_z i \widehat{L}^2 amb els mateixos valors propis que aquesta:

$$\widehat{L}_z \phi(r, \theta, \varphi) = \widehat{L}_z R(r)Y(\theta, \varphi) = R(r)\widehat{L}_z Y(\theta, \varphi) = b\phi(r, \theta, \varphi)$$

$$\widehat{L}^2 \phi(r, \theta, \varphi) = \widehat{L}^2 R(r)Y(\theta, \varphi) = R(r)\widehat{L}^2 Y(\theta, \varphi) = c\phi(r, \theta, \varphi).$$

D'altra banda, el teorema 7 (pàg. 130) garanteix l'existència d'un conjunt complet de funcions pròpies d' \widehat{L}_z i \widehat{L}^2 a partir de sengles conjunts complets de funcions

radials i angulars. En aquesta secció ens limitarem a obtenir aquestes últimes, ja que les funcions radials s'escolliran, en cada problema, de manera que els productes $R(r)Y(\theta, \varphi)$ representin estats estacionaris del sistema considerat. Per tal de garantir la normalització de ϕ :

$$\begin{aligned} 1 &= \langle \phi | \phi \rangle = \int_{r=0}^{\infty} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} |\phi(r, \theta, \varphi)|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi \\ &= \int_0^{\infty} |R(r)|^2 r^2 dr \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} |Y(\theta, \varphi)|^2 \sin \theta d\theta d\varphi \end{aligned}$$

imposarem la normalització de les parts radial i angular independentment:

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} |R(r)|^2 r^2 dr &= 1, \\ \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} |Y(\theta, \varphi)|^2 \sin \theta d\theta d\varphi &= 1. \end{aligned} \tag{3.79}$$

⇒ L'equació de valors propis d' \widehat{L}^2 és una equació diferencial en derivades parcials en les variables θ i φ que admet solucions en variables separades:

$$Y(\theta, \varphi) = S(\theta)T(\varphi), \tag{3.80}$$

les quals, al seu torn, compleixen l'equació de valors propis d' \widehat{L}_z . Per comprovar-ho, substituïrem les eqs. (3.80) i (3.75) en (3.77):

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} S(\theta)T(\varphi) = -i\hbar S(\theta) \frac{\partial}{\partial \varphi} T(\varphi) = bS(\theta)T(\varphi);$$

dividint aquesta equació per $S(\theta)$ s'obté una equació diferencial ordinària que determina la funció $T(\varphi)$:

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} T(\varphi) = bT(\varphi).$$

Aquesta és l'equació de valors propis d' \widehat{L}_z que vàrem resoldre en la secció 2.4, amb solucions (eqs. (2.38) i (2.40)):

$$\begin{aligned} T_m(\varphi) &= N e^{im\varphi} \\ b &= m\hbar \quad \text{amb } m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \end{aligned}$$

on hem introduït un subíndex m per indicar el valor propi que correspon a cada funció T i una constant de normalització N que té per objecte normalitzar per separat les funcions $S(\theta)$ i $T_m(\varphi)$:

$$\int_0^{\pi} |S(\theta)|^2 \sin \theta d\theta = 1,$$

$$\int_0^{2\pi} |T_m(\varphi)|^2 d\varphi = 1, \quad (3.81)$$

assegurant-nos així la normalització de $Y(\theta, \varphi)$ (eq. 3.79). La integral que apareix en (3.81) és immediata (vegeu l'eq. (A.3)):

$$\int_0^{2\pi} |T_m(\varphi)|^2 d\varphi = N^2 \int_0^{2\pi} |e^{im\varphi}|^2 d\varphi = N^2 \int_0^{2\pi} d\varphi = N^2 2\pi,$$

d'on

$$N = \frac{1}{\sqrt{2\pi}},$$

és a dir,

$$T_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \quad \text{amb } m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (3.82)$$

Substituint $S(\theta)T_m(\varphi)$ i (3.76) en l'equació de valors propis d' \widehat{L}^2 (3.78):

$$-\hbar^2 \left\{ \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\} \left\{ S(\theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \right\} = c \left\{ S(\theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \right\}$$

i dividint per $\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$ s'obté una equació diferencial ordinària per a $S(\theta)$:

$$\frac{d^2 S}{d\theta^2} + \cot \theta \frac{dS}{d\theta} - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} S = -\frac{c}{\hbar^2} S.$$

Aquesta equació es pot resoldre mitjançant un procediment similar al que hem comentat en relació amb l'equació de Schrödinger de l'oscil·lador harmònic (vegeu la discussió que segueix a l'equació 3.24). Les seves solucions, convenientment normalitzades, es poden expressar en la forma ([Levine I] §5.3):¹¹

$$S_{l,m}(\theta) = \left(\frac{2l+1}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right)^{\frac{1}{2}} P_l^{|m|}(\cos \theta), \quad (3.83)$$

on $P_l^{|m|}(y)$ és una *funció associada de Legendre* de grau l i ordre $|m|$:

$$P_l^{|m|}(y) = \frac{1}{2^l l!} (1-y^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{l+|m|}}{dy^{l+|m|}} (y^2-1)^l, \quad (3.84)$$

l és un nombre quàntic que pot prendre valors enters positius i que determina els valors propis d' \widehat{L}^2 :

$$c = l(l+1)\hbar^2 \quad \text{amb } l = 0, 1, 2, \dots,$$

i, per a cada valor d' l , m només pot prendre els valors

$$m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l.$$

¹¹En alguns textos, la definició de $S_{l,m}(\theta)$ inclou el factor $(-i)^{m+|m|}$, que suposa un canvi de signe en les funcions amb nombre quàntic m senar positiu. La justificació d'aquesta forma de procedir es veurà en l'apartat 4.3.1 (vegeu la nota a peu de la pàg. 206).

Les funcions angulars normalitzades

$$Y_{l,m}(\theta, \varphi) = S_{l,m}(\theta)T_m(\varphi) \quad (3.85)$$

es coneixen com a *harmònics esfèrics*, i són les funcions pròpies d' \widehat{L}^2 i d' \widehat{L}_z que buscàvem:

$$\widehat{L}^2 Y_{l,m}(\theta, \varphi) = l(l+1)\hbar^2 Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad \text{amb } l = 0, 1, 2, \dots \quad (3.86)$$

$$\widehat{L}_z Y_{l,m}(\theta, \varphi) = m\hbar Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad \text{amb } m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l. \quad (3.87)$$

Els observables L^2 i L_z tenen, doncs, espectres discrets determinats pels nombres quàntics l i m , respectivament, i les $2l+1$ funcions pròpies $Y_{l,-l}, Y_{l,-l+1}, \dots, Y_{l,l}$ estan degenerades respecte d' L^2 .

Per a $l = 0$, m només pot prendre el valor 0 i l'únic harmònic esfèric és una constant:

$$Y_{0,0}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{2}}(1 - \cos^2 \theta)^0 (\cos^2 \theta - 1)^0 \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i0\varphi} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}. \quad (3.88)$$

Per a $l = 1$ hi haurà tres harmònics esfèrics corresponents als tres valors que pot prendre m :

$$Y_{1,1}(\theta, \varphi) = \left(\frac{3}{4}\right)^{1/2} \frac{1}{2} (1 - \cos^2 \theta)^{1/2} 2 \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\varphi} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\varphi}$$

$$Y_{1,0}(\theta, \varphi) = \left(\frac{3}{2}\right)^{1/2} \frac{1}{2} (1 - \cos^2 \theta)^0 2 \cos \theta \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i0\varphi} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$$

$$Y_{1,-1}(\theta, \varphi) = \left(\frac{3}{4}\right)^{1/2} \frac{1}{2} (1 - \cos^2 \theta)^{1/2} 2 \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i\varphi} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{-i\varphi}.$$

Anàlogament, s'obté, per a $l = 2$ (exercici 3.15),

$$Y_{2,0}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

$$Y_{2,\pm 1}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\varphi}$$

$$Y_{2,\pm 2}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm i2\varphi}.$$

Exercici 3.15

✎ Escriuiu les expressions dels harmònics esfèrics amb $l = 2$ a partir de les expressions generals (3.82), (3.83) i (3.84).

Encara que el vector moment angular no estigui completament determinat en un estat amb una funció d'ona del tipus $R(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi)$, el seu component z i el seu

mòdul determinen un con centrat entorn de l'eix z amb vèrtex a l'origen, alçada $m\hbar$ i generatriu de longitud igual a $\sqrt{l(l+1)\hbar}$, i una de les seves generatrius seria el vector \vec{L} (fig. 3.35).

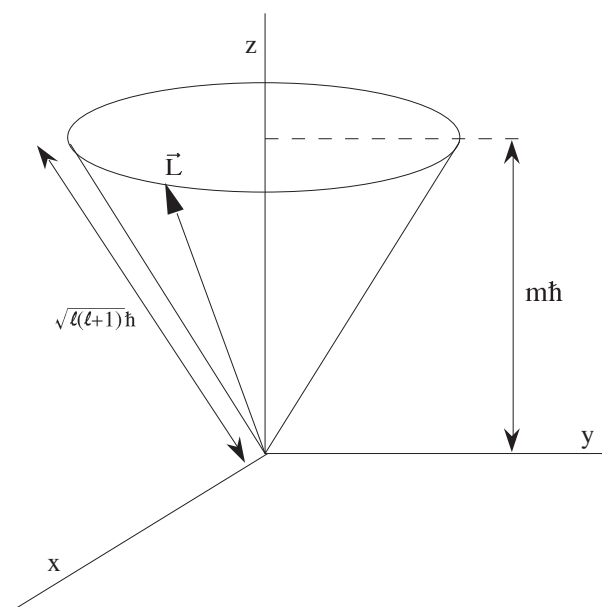


Figura 3.35: El vector moment angular d'una partícula en un estat amb funció d'ona $R(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ podria ser qualsevol generatriu d'aquest con.

☞ Per exemple, els tres harmònics esfèrics $Y_{1,1}$, $Y_{1,0}$ i $Y_{1,-1}$ correspondrien a estats amb moment angular de mòdul igual a $\sqrt{2}\hbar$, dirigit segons la generatriu d'un dels tres cons (un dels quals degenera en una circumferència) representats a la fig. 3.36.

A l'harmònic esfèric $Y_{0,0}$ li correspon un moment angular de mòdul zero perfectament determinat, cosa que implica que els seus tres components cartesianes estiguin ben determinats i amb valors nuls. Podria semblar que aquesta determinació simultània d'observables incompatibles entre si entra en conflicte amb les relacions d'indeterminació (secció 3.7), però es comprova fàcilment que no és així. Per exemple, la relació entre les indeterminacions d' L_x i L_y en un estat de la forma $R(r)Y_{0,0}(\theta, \varphi)$ condueix a una desigualtat trivial:

$$\begin{aligned} \Delta L_x \Delta L_y &\geq \frac{1}{2} \left| \langle RY_{0,0} \left[\widehat{L}_x, \widehat{L}_y \right] RY_{0,0} \rangle \right| \\ &= \frac{1}{2} \left| \langle RY_{0,0} \left[i\hbar \widehat{L}_z \right] RY_{0,0} \rangle \right| \\ &= \frac{1}{2} \left| \langle RY_{0,0} \left[i\hbar \times 0\hbar \times RY_{0,0} \right] \rangle \right| = 0, \end{aligned}$$

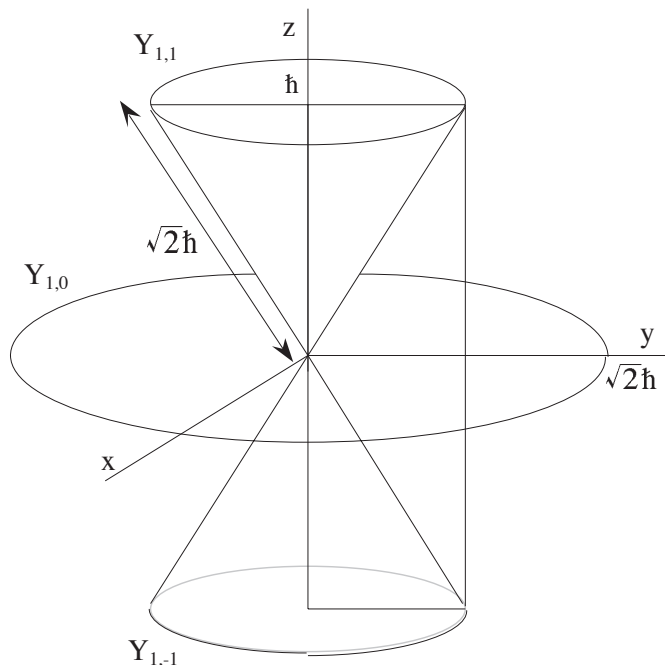


Figura 3.36: Cons que contenen el moment angular d’una partícula en estats de la forma $R(r)Y_{1,1}(\theta, \varphi)$, $R(r)Y_{1,0}(\theta, \varphi)$ i $R(r)Y_{1,-1}(\theta, \varphi)$.

que no implica cap delimitació dels valors de ΔL_x i ΔL_y . És més, si prenem diferents funcions radials $R(r)$, obtindrem diverses funcions d’ona $RY_{l,m}$ amb els tres components del moment angular ben determinats, però el que mai podrem obtenir, d’acord amb el teorema 9 (pàg. 143), és un conjunt complet d’aquestes funcions. La discussió anterior es pot estendre a qualsevol parella d’observables no compatibles el commutador de les quals no sigui una constant.

3.11 Partícula sotmesa a una força central

Ja hem esmentat que la força que actua sobre una partícula és *central* quan depèn únicament de la distància r de la partícula a un punt fix d’un sistema inercial, punt que es coneix com a *centre de la força*. L’energia potencial de la partícula dependrà també només d’ r , i el seu hamiltonià serà

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r). \tag{3.89}$$

Per trobar les funcions pròpies d’aquest hamiltonià és convenient emprar l’expressió de l’operador ∇^2 en un sistema de coordenades esfèriques amb origen en

el centre de la força (eq. B.3):

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r^2 \hbar^2} \widehat{L}^2, \quad (3.90)$$

on \widehat{L}^2 és l'operador diferencial indicat en l'eq. (3.76). És fàcil comprovar que aquest últim operador commuta amb el hamiltonià (3.89).

⇒ En efecte, com que \widehat{L}^2 només depèn de les coordenades angulars, podrà commutar-se amb qualsevol operador que no depengui d'aquestes. En particular, commutarà amb $V(r)$, amb els dos primers termes de ∇^2 (eq. 3.90) i amb el factor $1/r^2 \hbar^2$ del tercer terme. A més, tot operador commuta amb ell mateix, de manera que:

$$\widehat{L}^2 \left(\frac{1}{r^2 \hbar^2} \widehat{L}^2 \right) = \left(\frac{1}{r^2 \hbar^2} \widehat{L}^2 \right) \widehat{L}^2$$

i, per tant,

$$[\widehat{L}^2, \widehat{H}] = 0.$$

De forma anàloga, es demostra que el hamiltonià (3.89) commuta amb \widehat{L}_z (exercici 3.16) i, atès que $[\widehat{L}_z, \widehat{L}^2] = 0$ (eq. 3.74), els operadors \widehat{H} , \widehat{L}^2 i \widehat{L}_z seran compatibles i hi haurà un conjunt complet de funcions pròpies dels tres.

A continuació, veurem que aquestes funcions es poden escollir de la forma

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (3.91)$$

on $Y_{l,m}$ són els harmònics esfèrics introduïts en la secció anterior.

⇒ Per això, substituïrem aquest producte en l'equació de Schrödinger $\widehat{H}\Psi = E\Psi$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r^2 \hbar^2} \widehat{L}^2 \right) RY_{l,m} + V RY_{l,m} = E RY_{l,m}.$$

Emprant l'equació (3.86) i tenint en compte que $Y_{l,m}$ no depèn d' r , s'obté

$$Y_{l,m} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{l(l+1)\hbar^2}{r^2 \hbar^2} \right) R + V RY_{l,m} = E RY_{l,m}$$

i, dividint per $Y_{l,m}$, en resulta una equació diferencial ordinària per a $R(r)$ que s'anomena *equació radial*:

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} R \right) + V R = E R} \quad (3.92)$$

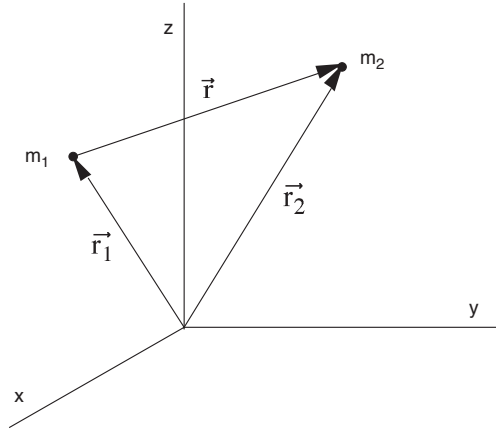


Figura 3.37: Sistema aïllat de dues partícules.

Les solucions d'aquesta equació dependran de la forma de la funció energia potencial $V(r)$. En l'apartat 3.12.1, la secció 4.1 i el capítol 6 estudiarem diferents problemes de forces centrals.

Exercici 3.16

Emprant l'expressió en coordenades esfèriques de l'operador \widehat{L}_z (eq. 3.75), demostreu que aquest operador commuta amb el hamiltonià d'una partícula sotmesa a una força central.

Exercici 3.17

Indiqueu si és possible expressar els estats estacionaris dels sistemes següents com a producte d'una funció radial per un harmònic esfèric:

- a) una partícula lliure tridimensional;
- b) un oscil·lador harmònic tridimensional amb constants de força $k_x = k_y \neq k_z$;
- c) un oscil·lador harmònic tridimensional isòtrop ($k_x = k_y = k_z$).

Resultats: a) sí; b) no; c) sí.

3.12 Sistema aïllat de dues partícules

Considerem un sistema aïllat format per dues partícules de masses m_1 i m_2 i vectors de posició en un sistema inercial \vec{r}_1 i \vec{r}_2 que interaccionen entre si mitjançant una energia potencial $V(r)$, sent r la distància entre les partícules o, el que és el mateix, el mòdul del vector \vec{r} que determina la posició de la partícula 2 relativa a la 1 (fig. 3.37):

$$\vec{r} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1.$$

Exemples de tals sistemes en són un àtom d'hidrogen i, en una primera aproximació, el sistema terra-lluna. Si canviem les coordenades \vec{r}_1 i \vec{r}_2 per r i R , la coordenada del centre de masses:

$$\vec{R} = \frac{m_1 \vec{r}_1 + m_2 \vec{r}_2}{m_1 + m_2}$$

podem descomposar l'energia total clàssica del sistema

$$H = T + V = \frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} + V(r)$$

en dos termes que representen l'energia de translació global del sistema (H_{tr}) i l'energia interna associada al moviment de les partícules en un sistema de referència inercial que es desplaça amb el centre de masses (H_{int}) ([Levine I] §6.2):

$$H = H_{tr} + H_{int}. \quad (3.93)$$

⇒ El primer terme és igual a l'energia que tindria una partícula amb la mateixa massa que tot el sistema ($M = m_1 + m_2$) i que ocupés a cada moment la posició del seu centre de masses: és a dir,

$$H_{tr} = \frac{1}{2} M \left| \frac{d\vec{R}}{dt} \right|^2.$$

Si anomenem \vec{P} al moment lineal d'aquesta partícula fictícia, que és igual al moment lineal total del sistema:

$$\vec{P} = M \frac{d\vec{R}}{dt} = (m_1 + m_2) \frac{d}{dt} \frac{m_1 \vec{r}_1 + m_2 \vec{r}_2}{m_1 + m_2} = m_1 \frac{d\vec{r}_1}{dt} + m_2 \frac{d\vec{r}_2}{dt} = \vec{p}_1 + \vec{p}_2,$$

podem expressar l'energia translacional en la forma:

$$H_{tr} = \frac{P^2}{2M}.$$

El segon terme de l'eq. (3.93) és l'energia que tindria una partícula fictícia de massa igual a la massa reduïda del sistema

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (3.94)$$

amb posició \vec{r} en un sistema inercial que evolucionés igual que ho fa la posició de la partícula 2 relativa a la 1, sotmesa a l'energia potencial $V(r)$:

$$\begin{aligned} H_{int} &= \frac{1}{2} \mu \left| \frac{d\vec{r}}{dt} \right|^2 + V(r) \\ &= \frac{p^2}{2\mu} + V(r) \end{aligned}$$

on hem introduït el moment $\vec{p} = \mu d\vec{r}/dt$ que tindria la nova partícula fictícia. Aquest és igual al moment de la partícula 2 relatiu a un sistema inercial amb origen en el centre de masses del sistema (\vec{p}'_2). En efecte, si anomenem \vec{r}'_2 al vector posició de la partícula 2 en aquest sistema tenim:

$$\begin{aligned} \vec{p}'_2 &= m_2 \frac{d\vec{r}'_2}{dt} = m_2 \frac{d(\vec{r}_2 - \vec{R})}{dt} = m_2 \left(\frac{d\vec{r}_2}{dt} - \frac{d}{dt} \frac{m_1 \vec{r}_1 + m_2 \vec{r}_2}{m_1 + m_2} \right) \\ &= m_2 \frac{m_1 \frac{d\vec{r}_2}{dt} - m_1 \frac{d\vec{r}_1}{dt}}{m_1 + m_2} = \frac{m_2 m_1}{m_1 + m_2} \frac{d(\vec{r}_2 - \vec{r}_1)}{dt} = \mu \frac{d\vec{r}}{dt}. \end{aligned}$$

En resum, l'energia total de les dues partícules interaccionants de coordenades \vec{r}_1 i \vec{r}_2 és igual a la suma de dos termes que representen les energies totals de sengles partícules fictícies independents de coordenades \vec{R} i \vec{r} respectivament.

Per passar a la descripció quàntica del sistema, haurem de substituir per operadors quàntics les variables clàssiques \vec{r}_1 , \vec{r}_2 , \vec{p}_1 i \vec{p}_2 o, de forma equivalent, les seves combinacions lineals \vec{R} , \vec{r} , \vec{P} i \vec{p} . D'aquesta manera, s'obté un hamiltonià separable en les coordenades \vec{R} i \vec{r} :

$$\widehat{H}(\vec{R}, \vec{r}) = \widehat{H}_{tr}(\vec{R}) + \widehat{H}_{int}(\vec{r}).$$

sent

$$\begin{aligned} \widehat{H}_{tr} &= -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_R^2 \\ \widehat{H}_{int} &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 + V(r), \end{aligned} \quad (3.95)$$

on s'ha indicat mitjançant un subíndex les coordenades respecte de les quals deriva cada operador ∇^2 . Les seves funcions pròpies es podran expressar com a productes de funcions pròpies d'un i altre terme i les seves energies seran sumes dels valors propis corresponents (teoremes 6, pàg. 129 i 7, pàg. 130):

$$\widehat{H} \Phi_{tr}(\vec{R}) \phi_{int}(\vec{r}) = (E_{tr} + E_{int}) \Phi_{tr}(\vec{R}) \phi_{int}(\vec{r})$$

amb

$$\begin{aligned} \widehat{H}_{tr} \Phi_{tr}(\vec{R}) &= E_{tr} \Phi_{tr}(\vec{R}) \\ \widehat{H}_{int} \phi_{int}(\vec{r}) &= E_{int} \phi_{int}(\vec{r}) \end{aligned}$$

Com era d'esperar, l'equació que regeix el moviment translacional és idèntica a l'equació de Schrödinger d'una partícula lliure, mentre que la que determina el moviment intern dependrà de la forma que adopti en cada cas l'energia potencial d'interacció entre les partícules. Com que hem suposat que aquesta depèn únicament del mòdul d' \vec{r} , ens trobem davant d'un problema de forces centrals i podrem aplicar els resultats de la secció anterior.

Algunes de les conclusions anteriors es poden estendre a sistemes aïllats formats per més de dues partícules: el centre de masses de qualsevol sistema aïllat es

mou amb una velocitat uniforme, cosa que permet referir la seva dinàmica (clàssica o quàntica) a un sistema inercial amb origen en aquell punt. D'aquesta manera, podem prescindir del moviment translacional del sistema, que és sempre equivalent al d'una partícula lliure, i centrar-nos en l'estudi del seu moviment intern, que proporcionarà una valuosa informació sobre l'estructura i les propietats del sistema. En endavant prescindirem del subíndex *int* en les funcions d'ona i les energies associades al moviment intern quan això no porti a confusió, així com del subíndex *r* de l'operador ∇^2 .

3.12.1 Rotor rígid de dues partícules

Un rotor rígid de dues partícules és un sistema format per dues partícules de masses m_1 i m_2 separades per una distància d fixa; per exemple, dues masses unides per una vareta de massa negligible en front de la d'aquelles (fig. 3.38).

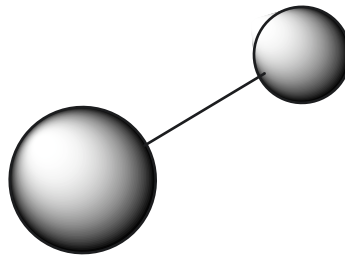


Figura 3.38: Un sistema que es comporta aproximadament com un rotor rígid de dues partícules és el format per dues masses unides per una vareta rígida de massa negligible en front de les de aquelles.

Aquest sistema és, evidentment, una idealització, ja que físicament és impossible tenir perfectament determinada una variable de posició. En efecte, per mantenir constant la distància entre les partícules caldria tenir una energia potencial d'interacció irrealitzable:

$$V(r) = \begin{cases} 0 & \text{per a } r = d, \\ \infty & \text{per a } r \neq d. \end{cases} \quad (3.96)$$

Malgrat això, aquest model resulta adequat per a una primera aproximació a l'estudi de certs sistemes físics, com ocorre amb el moviment rotacional dels nuclis d'una molècula diatòmica (vegeu l'exercici 3.18 i el capítol 6).

Atès que la distància internuclear es manté fixa, l'energia potencial (3.96) es mantindrà, al seu torn, constant, per la qual cosa podrem prescindir-ne mitjançant una elecció adequada de l'origen de l'escala energètica. D'aquesta manera, l'energia clàssica del rotor, referida a un sistema inercial amb origen en el centre de masses, es redueix a un terme cinètic rotacional (vegeu [Alonso I] §10.5):

$$H_{rot} = \frac{1}{2}I\omega^2 = \frac{1}{2I}L^2, \quad (3.97)$$

on I és el moment d'inèrcia

$$I = \mu d^2,$$

amb la massa reduïda μ donada per l'eq. (3.94), ω és el mòdul de la velocitat angular de rotació $\vec{\omega}$, i $\vec{L} = I\vec{\omega}$ el moment angular rotacional. L'operador hamiltonià que correspon a aquesta energia és

$$\hat{H}_{rot} = \frac{\widehat{L}^2}{2\mu d^2},$$

on l'expressió de l'operador \widehat{L}^2 s'obté aplicant el segon postulat a l'observable clàssic $\vec{r} \times \vec{p}$ (eq. 3.76). Com en tot problema de forces centrals, els estats estacionaris es podran prendre de la forma (3.91):

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi).$$

sent $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ un harmònic esfèric (eq. 3.85). La part radial $R(r)$ és prescindible, ja que n'hi ha prou amb les dues coordenades angulars per fixar la posició del rotor en un sistema inercial amb origen en el centre de masses.¹²

Les energies d'aquests estats s'obtenen immediatament mitjançant l'eq. (3.86):

$$\hat{H}_{rot}Y_{l,m}(\theta, \varphi) = \frac{1}{2\mu d^2}\widehat{L}^2Y_{l,m}(\theta, \varphi) = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu d^2}Y_{l,m}(\theta, \varphi), \quad \text{amb } l = 0, 1, 2, \dots,$$

és a dir,

$$E_l = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu d^2} \quad \text{amb } l = 0, 1, 2, \dots,$$

i la degeneració de cada nivell serà $2l + 1$, ja que, d'acord amb l'eq. (3.87), els estats $Y_{l,l}, Y_{l,l-1}, \dots, Y_{l,-l}$ tindran la mateixa energia.

La separació entre nivells energètics consecutius del rotor rígid augmenta amb el valor d' l (fig. 3.39); això no obstant, la separació relativa

$$\frac{\Delta E_l}{E_l} = \frac{(l+1)(l+2) - l(l+1)}{l(l+1)} = \frac{2}{l}$$

¹²Al capítol 6 s'abordarà la resolució de l'equació radial (3.92) per a una molècula diatòmica, incloent-hi el moviment vibracional que resulta de la no-rigidesa de l'enllaç, i es veurà que les energies associades a aquest moviment estan quantitzades, amb una separació entre nivells que augmenta amb la curvatura de la funció energia potencial entorn del mínim, $U''(d)$. En conseqüència, aquesta separació tendirà a ∞ quan l'energia potencial s'apropi al cas límit de curvatura infinita representat per la ec. (3.96), la qual cosa forçarà la molècula a ocupar l'estat vibracional fonamental. La funció d'ona que descriu aquest estat és, com es veurà en l'apartat 6.6.1,

$$R(r) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} \frac{1}{r} e^{-\alpha(r-d)^2/2}, \quad \text{amb } \alpha = \sqrt{mU''(d)}/\hbar.$$

En augmentar la curvatura $U''(d)$ augmenta α i, en el límit $\alpha \rightarrow \infty$, $R(r)$ tendirà a zero, a causa del terme exponencial, per a qualsevol valor d' r diferent de d . Si $r = d$, desapareix l'exponencial i $R(r)$ es fa infinit, de manera que tota la densitat de probabilitat es concentra en la distància internuclear d'equilibri, d'acord amb la suposada rigidesa del model.

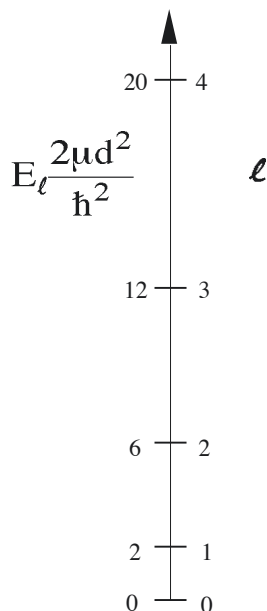


Figura 3.39: Nivells d’energia d’un rotor rígid de dues partícules.

tendeix a zero quan $l \rightarrow \infty$ i, com en la caixa de potencial i en l’oscil·lador harmònic, la discretització de l’energia es fa inapreciable en el límit clàssic (exercici 3.18).

Observem que, a diferència del que succeeix en aquells dos sistemes, l’energia mínima del rotor rígid és nul·la. Això sembla que entri en contradicció amb el raonament exposat en l’apartat 3.7.1 per justificar la impossibilitat de tenir energies nul·les en aquells sistemes: la coordenada angular φ i el component z del moment angular satisfan una relació de commutació anàloga a la que compleixen x i \widehat{p}_x (vegeu l’exercici 3.19 i l’eq. (3.51)), per la qual cosa es podria esperar que es complís una relació anàloga a la (3.52) entre les indeterminacions de φ i d’ L_z :

$$\Delta\varphi \Delta L_z \geq \frac{\hbar}{2}.$$

La funció d’ona de l’estat fonamental $Y_{0,0}(\theta, \varphi)$ és pròpia d’ \widehat{L}_z (i en qualsevol altre estat estacionari també es pot escollir així), de manera que $\Delta L_z = 0$; d’altra banda, la coordenada φ varia en un interval de 2π radians, per la qual cosa no pot tenir una indeterminació superior a 2π , de manera que $\Delta\varphi \Delta L_z = 0$, en contradicció amb la desigualtat anterior. Aquest raonament és erroni, ja que la desigualtat anterior és falsa: el caràcter periòdic de la coordenada angular φ imposa la condició (2.39) a les funcions d’ona del rotor, la qual cosa fa que el càlcul del membre dret de l’eq. (3.46) no sigui trivial ([Galindo] §5.5). Per als estats propis d’ \widehat{L}_z , la relació

correcta es redueix a la desigualtat trivial:

$$\Delta\varphi \Delta L_z \geq 0,$$

que no imposa cap restricció a les indeterminacions de φ i L_z .

Exercici 3.18

Calculeu la separació relativa entre nivells d'energia rotacional consecutius en els sistemes següents (considerats com rotors rígids de dues partícules):

- a) Una molècula de $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ d'una mostra gasosa a 25°C de temperatura en l'estat rotacional més poblat, que correspon a $l = 7$.
- b) Dues masses d'un gram unides per una vareta rígida d'un cm i massa negligible, que giren amb una velocitat angular de 2π rad/s.

Resultats: a) 0,29; b) $6,7 \times 10^{-28}$.

Exercici 3.19

Deduïu la relació de commutació $[\varphi, \widehat{L}_z] = i\hbar$ a partir de l'eq. (3.75).

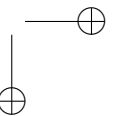
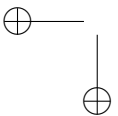
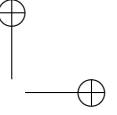
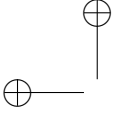
Exercici 3.20

Obteniu les funcions d'ona, les energies i les degeneracions dels nivells d'una partícula de massa m el moviment de la qual està restringit a una superfície esfèrica de radi a .

Resultats: $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$; $E_l = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2ma^2}$; deg. = $2l + 1$.

3.13 Bibliografia

- [**Alonso I**] : Alonso, M. i Finn, E. J. *Física. Volumen I: Mecànica*. Wilmington: Addison-Wesley Iberoamericana, 1986.
- [**Alonso II**] : Alonso, M. i Finn, E. J. *Física. Volumen II: Campos y ondas*. Wilmington: Addison-Wesley Iberoamericana, 1987.
- [**Eisberg**] : Eisberg, R. i Resnick, R. *Física cuántica de átomos, moléculas, sólidos, núcleos y partículas*. Mèxic: Limusa, 1983.
- [**Galindo**] : Galindo, A. i Pascual, P. *Mecánica cuántica*. Madrid: EUDEMA, 1989.
- [**Levine I**] : Levine, I. N. *Química cuántica*. Madrid: AC, 1977.



Capítol 4

Àtoms monoelèctronics

Els àtoms són sistemes formats per un nucli carregat positivament, envoltat d'electrons amb càrrega negativa. Els radis nuclears són molt menors que les distàncies mitjanes electró-nucli (els primers són de l'ordre dels 10^{-15} – 10^{-14} m, mentre que les segones solen ser d'uns 10^{-10} – 10^{-9} m), fet que ens permet considerar els nuclis com a partícules puntuals. En realitat, tots els nuclis tenen estructura interna, malgrat les seves reduïdes dimensions, ja que estan formats per protons i neutrons (que, al seu torn, estan formats per quarks) i poden trobar-se en diferents estats quàntics interns amb diferents energies (vegeu [Eisberg] caps. 15 i 16). Les diferències energètiques entre aquests nivells són, però, molt més grans que les energies implicades en les reaccions químiques, per la qual cosa l'estructura nuclear no es veurà afectada per aquest tipus de processos. En conseqüència, els nuclis es comportaran com a partícules sense estructura interna de cara a la major part de les aplicacions químiques.

Començarem l'estudi de l'estructura atòmica pel cas més senzill: els àtoms (neutres o catiónics) amb un sol electró. L'estudi d'aquests sistemes ens permetrà introduir diferents conceptes bàsics per abordar posteriorment, al capítol 6, el dels sistemes polielectronics. Els àtoms monoelèctronics són sistemes formats per dues partícules que interaccionen entre si, i la seva dinàmica admet una solució analítica tant en el context clàssic com en el quàntic. No passarà el mateix amb els sistemes polielectronics, per a l'estudi del quals haurem d'emprar mètodes aproximats de resolució de l'equació de Schrödinger que seran introduïts al capítol 5.

4.1 Orbitals hidrogenoides

Un àtom monoelèctronic o *hidrogenoide* és un sistema aïllat de dues partícules lligades per una força central, per la qual cosa li podem aplicar el tractament desenvolupat a les seccions 3.11 i 3.12: el centre de massa de l'àtom es mourà com una partícula lliure i el moviment de l'electró relatiu al nucli serà idèntic al d'una

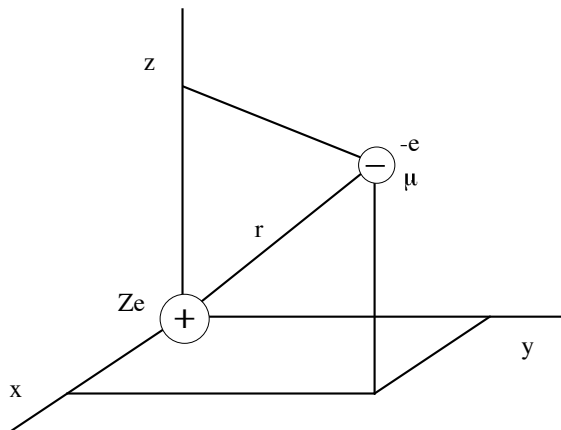


Figura 4.1: El moviment d'una partícula fictícia de massa μ , càrrega $-e$ i distància a l'origen r és equivalent al moviment de l'electró d'un àtom hidrogenoide relatiu al nucli.

partícula fictícia de massa

$$\mu = \frac{m_e m_n}{m_e + m_n}$$

sotmesa a una energia potencial coulombiana

$$V(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze(-e)}{r},$$

on Z és el nombre atòmic del nucli i r la distància electró-nucli (fig. 4.1). Exemples d'àtoms hidrogenoides són els diferents isòtops de l'H neutre ($Z = 1$), l'He⁺ ($Z = 2$), el Li²⁺ ($Z = 3$), etc.

El hamiltonià d'aquesta partícula fictícia és (eq. 3.95):

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \tag{4.1}$$

i, com es tracta d'un problema de forces centrals, podem expressar els estats estacionaris com a producte d'una part radial i un harmònic esfèric (eq. 3.91)

$$\phi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi). \tag{4.2}$$

La part radial $R(r)$ ha de complir l'equació radial (eq. 3.92)

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} R \right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} R = E R, \tag{4.3}$$

on l , nombre quàntic que determina el mòdul del moment angular, pot prendre els valors (eq. 3.86)

$$l = 0, 1, 2, \dots$$

Es pot demostrar (vegeu [Pauling] §18d, §18e i §20) que aquesta equació diferencial té dos tipus de solucions, dependent dels valors que prengui E .

i) Per als següents valors negatius d' E :

$$E_n = \frac{-Z^2}{2n^2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a} \quad (4.4)$$

on n és un nombre quàntic enter i més gran que l , i

$$a = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{\mu e^2}, \quad (4.5)$$

existeixen solucions normalitzables de la forma

$$R_{n,l}(r) = N_{nl} \left(\frac{2Zr}{na}\right)^l e^{-Zr/na} L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2Zr}{na}\right), \quad (4.6)$$

on

$$N_{nl} \equiv - \left[\frac{4Z^3(n-l-1)!}{n^4 a^3 [(n+l)!]^3} \right]^{1/2} \quad (4.7)$$

és una constant de normalització i

$$L_{n+l}^{2l+1}(y) \equiv \sum_{k=0}^{n-l-1} (-1)^{k+1} \frac{[(n+l)!]^2}{(n-l-1-k)!(2l+1+k)!k!} y^k \quad (4.8)$$

és un *polinomi associat de Laguerre* de grau $n+1-(2l+1) = n-l-1$. Les solucions $R_{nl}(r)$ corresponen a estats estacionaris *lligats* del sistema, ja que el terme exponencial de l'expressió (4.6) garanteix un decaïment ràpid de la densitat de probabilitat en augmentar la distància entre l'electró i el nucli.¹ El caràcter lligat i normalitzable d'aquestes funcions es correspon amb el caràcter discret de les energies corresponents (eq. 4.4), d'acord amb el que s'ha discutit a la secció 3.3.

El nombre quàntic n , que és l'únic que apareix en l'expressió dels nivells d'energia, es coneix com a *nombre quàntic principal*. Com que ha de ser més gran que l , podrà prendre qualsevol dels valors següents:

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, \dots && \text{per a } l = 0 \\ n &= 2, 3, 4, \dots && \text{per a } l = 1 \\ n &= 3, 4, 5, \dots && \text{per a } l = 2 \\ &&& \text{etc.} \end{aligned}$$

El valor més petit que pot prendre n és 1, i aquest només apareix quan $l = 0$;

¹Encara que l'exponencial vagi multiplicada pel polinomi en r , que creixerà en fer-ho la distància, es pot demostrar, per l'aplicació repetida de la regla de l'Hòpital, que el producte d'una exponencial negativa per un polinomi tendeix sempre a 0 quan la variable tendeix a ∞ .

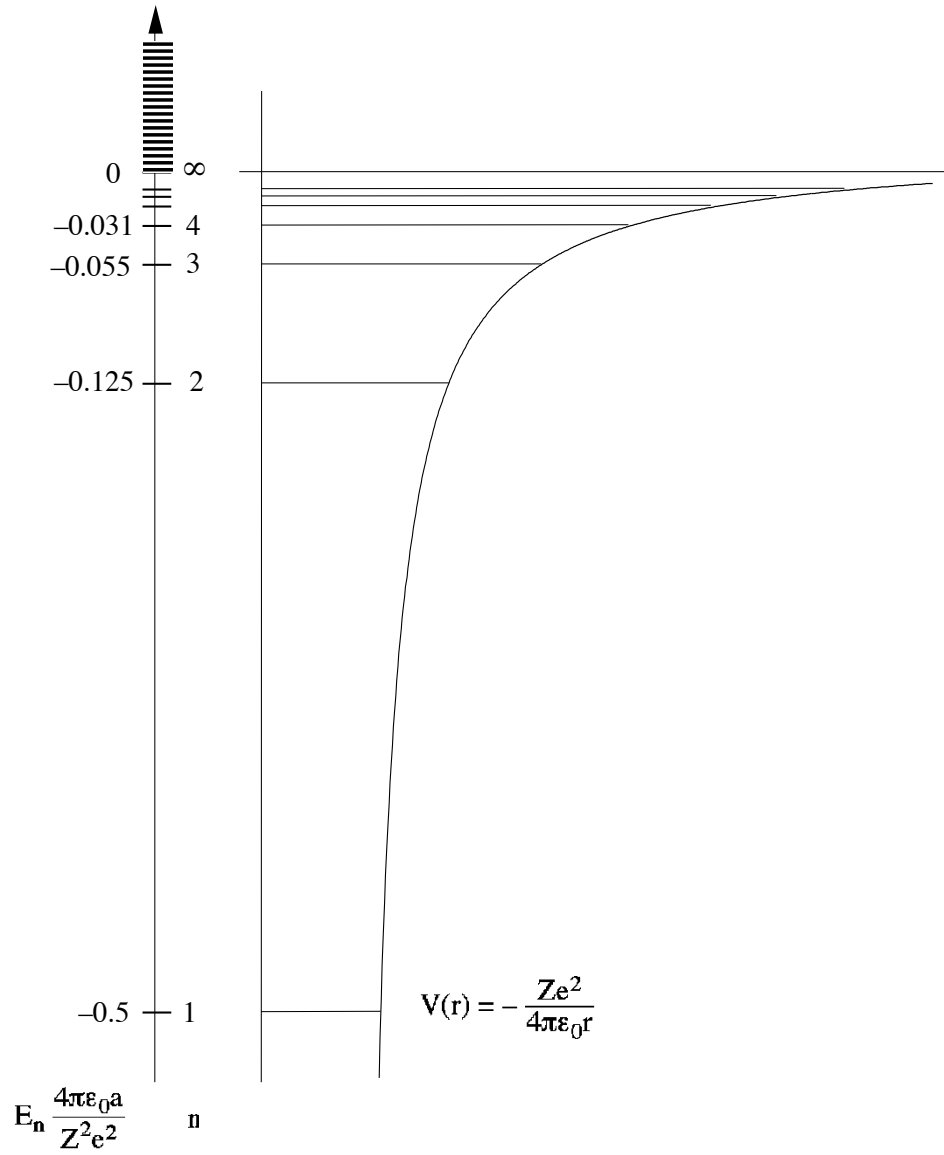


Figura 4.2: Nivells d'energia (E_n) d'un àtom hidrogenoide. A la part dreta s'indica l'interval de distàncies electró-nucli permeses clàssicament per a cada nivell.

n	l	nombre de nodes	$R_{n,l}(r)$
1	0	0	$R_{1s} = 2 \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} e^{-Zr/a}$
2	0	1	$R_{2s} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \left(1 - \frac{Zr}{2a}\right) e^{-Zr/2a}$
	1	0	$R_{2p} = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a}$
3	0	2	$R_{3s} = \frac{2}{3\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \left(1 - \frac{2Zr}{3a} + \frac{2Z^2 r^2}{27a^2}\right) e^{-Zr/3a}$
	1	1	$R_{3p} = \frac{8}{27\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a} - \frac{Z^2 r^2}{6a^2}\right) e^{-Zr/3a}$
	2	0	$R_{3d} = \frac{4}{81\sqrt{30}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a}$

Taula 4.1: Funcions radials dels orbitals hidrogenoides.

aquests dos valors identificaran, doncs, l'estat fonamental de l'àtom. Per a $n > 1$ existeixen diferents valors d' l que condueixen a un mateix valor d' n i, conseqüentment, hi haurà diferents funcions $R_{n,l}(r)$ que correspondran a un mateix valor degenerat E_n de l'energia. La qüestió de la degeneració dels nivells excitats s'analitzarà amb detall més endavant, un cop completades les funcions d'ona amb la seva part angular. La relació que hi ha entre els valors que poden prendre els nombres quàntics n i l (eq. 4.4) es pot expressar de la manera següent:

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, \dots \\ l &= 0, 1, 2, \dots, n-1. \end{aligned}$$

Les energies (4.4) augmenten amb el valor d' n i tendeixen a zero quan aquest nombre tendeix a ∞ , de manera que la separació entre nivells consecutius haurà de tendir també a zero (fig. 4.2).

El nombre quàntic l rep, de vegades, el nom de *nombre quàntic azimuthal*. Els valors 0, 1, 2, 3, 4, ... que pren aquest nombre es solen representar mitjançant les lletres s, p, d, f, g, \dots (la successió contínua en ordre alfabètic). Així doncs, $R_{1,0} \equiv R_{1s}$, $R_{2,1} \equiv R_{2p}$, $R_{5,3} \equiv R_{5f}$, etc.

Es demostra que les $n-l-1$ arrels del polinomi $L_{n+l}^{2l+1}(y)$ són reals i positives, de manera que les funcions radials $R_{n,l}(r)$ tindran $n-l-1$ nodes per a valors no nuls d' r (vegeu la taula 4.1 i la fig. 4.3). Observem que les funcions radials de l'estat de menor energia que corresponen a cada valor d' l (R_{1s} , R_{2p} , R_{3d} , ...) no presenten nodes per a valors d' $r > 0$ i que, per a un valor d' l fix, el nombre d'aquests nodes augmenta d'un en un en augmentar l'energia. El factor $(2Zr/na)^l$ de l'expressió (4.6) fa que les funcions radials amb $l \neq 0$ s'anul·lin també a l'origen, tal com es pot apreciar a la fig. 4.3. Observem també que, a causa de la presència del nombre quàntic n al denominador de l'exponencial de l'expressió (4.6), el decaïment de la funció radial amb r és més lent com més gran és n , fet que es tradueix en un decaïment més lent de la densitat de probabilitat amb la distància electró-nucli. Així doncs, mantenint el mateix nombre quàntic l , la distància mitjana electró-nucli

augmentarà amb n o, emprant un llenguatge més col·loquial, augmentarà el “volum” de l'àtom. Més endavant es precisarà més aquesta noció de volum atòmic.

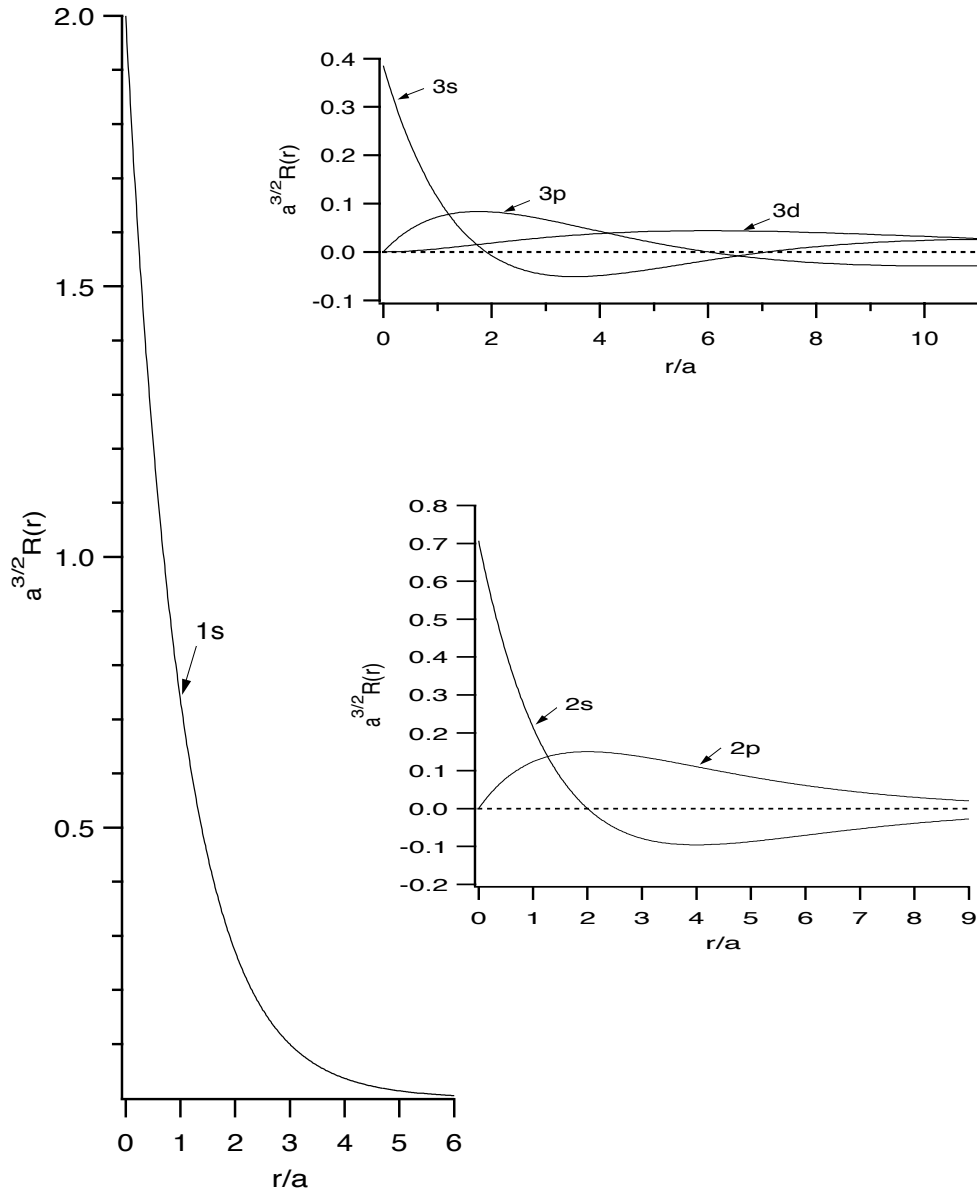


Figura 4.3: Representació de la part radial dels orbitals hidrogenoides amb $n = 1$, 2 i 3.

- ii) Per a qualsevol valor positiu d' E , l'equació radial (4.3) té solucions no normalitzables que corresponen a estats *no lligats* del sistema, d'acord amb el caràcter continu d'aquesta part de l'espectre energètic:

$$E \in [0, \infty).$$

Aquests estats no representen àtoms hidrogenoides estables, sinó àtoms ionitzats o col·lisions elàstiques entre un electró i un nucli. A més, juguen un paper destacat en processos com la *fotoionització*, que consisteix en la ionització de l'àtom per l'absorció d'un fotó d'energia suficient per passar d'un nivell d'energia negativa a un d'energia positiva. En el present text dedicarem poca atenció a aquest tipus de processos, i ens centrarem en l'estudi dels estats lligats. S'ha de tenir en compte, tanmateix, que s'hauran d'incloure tant els estats estacionaris lligats com els no lligats per obtenir un conjunt complet de funcions pròpies del hamiltonià (4.1).

L'*energia d'ionització* d'un àtom es defineix com l'energia necessària per arrancar un electró de l'àtom. En el cas d'un àtom hidrogenoide, serà la diferència entre l'energia de l'àtom i el nivell $E = 0$, que és el nivell més baix de l'àtom ionitzat:

$$EI = 0 - E_n = \frac{Z^2}{2n^2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a}.$$

☞ Així, l'energia d'ionització d'un àtom d'hidrogen al seu estat fonamental serà

$$EI = -E_1 = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a} = 2,179874 \times 10^{-18} \text{ J}.$$

Exercici 4.1

Calculeu la diferència entre les energies de l'estat fonamental i del primer nivell excitat per als àtoms ${}^1\text{H}$, ${}^2\text{H} \equiv \text{D}$ i ${}^2\text{He}^+$ i compareu la influència que tenen la massa i la càrrega nuclear en aquesta diferència.

Resultats: $1,6340 \times 10^{-18} \text{ J}$; $1,6345 \times 10^{-18} \text{ J}$; $6,5378 \times 10^{-18} \text{ J}$ (s'han pres com a masses isotòpiques els nombres màssics A multiplicats per m_u).

Exercici 4.2

Calculeu les energies d'ionització del ${}^1\text{H}$ i del ${}^4\text{He}^+$ en els seus respectius estats fonamentals i interpreteu les diferències trobades.

Resultats: $2,18 \times 10^{-18} \text{ J}$; $8,72 \times 10^{-18} \text{ J}$ (s'han pres com a masses isotòpiques els nombres màssics A multiplicats per m_u i s'ha fet l'aproximació $\mu = m_e$).

Exercici 4.3

☞ Comproveu, a partir de les eqs. (4.6), (4.7) i (4.8), que les expressions de les funcions R_{1s} i R_{2s} són les indicades a la taula 4.1.

Les funcions d'ona completes dels estats estacionaris lligats seran (eq. 4.2)

$$\phi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

i compliran les següents equacions de valors propis (vegeu les eqs. 3.86 i 3.87)

$\widehat{H}\phi_{n,l,m} = E_n \phi_{n,l,m},$	amb $n = 1, 2, 3, \dots$
$\widehat{L}^2\phi_{n,l,m} = l(l+1)\hbar^2 \phi_{n,l,m},$	amb $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$
$\widehat{L}_z\phi_{n,l,m} = m\hbar \phi_{n,l,m},$	amb $m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l$

Quan s'utilitzen les lletres s, p, d, \dots per representar el valor d' l , es sol indicar el valor d' m (conegut també com a *nombre quàntic magnètic*) com a subíndex d'aquella lletra. Així, $\phi_{1,0,0} \equiv \phi_{1s}$ (en aquest cas m només pot prendre el valor 0 i s'omet), $\phi_{2,1,0} \equiv \phi_{2p_0}$, $\phi_{2,1,1} \equiv \phi_{2p_1}$, $\phi_{4,2,-2} \equiv \phi_{4d_{-2}}$, etc.

Com que l'energia només depèn del nombre quàntic n , a cada nivell energètic E_n li correspondran els estats estacionaris $\phi_{n,l,m}$ amb $l = 0, 1, \dots, n-1$ i, per a cada valor d' l , tindrem $m = l, l-1, \dots, -l$. El nombre de valors que pot prendre m per a un valor fix d' l és $2l+1$, de manera que la degeneració del nivell E_n serà:

$$d_n = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1)$$

Tenint en compte que els termes del sumatori anterior constitueixen una progressió aritmètica de raó l , podem expressar la seva suma com la mitjana dels termes primer i últim multiplicada pel nombre de termes:

$$d_n = \frac{1 + (2n-1)}{2} n = n^2. \tag{4.9}$$

Exercici 4.4

Indiqueu la degeneració (d_4) del quart nivell energètic d'un àtom hidrogenoide i la designació de d_4 funcions d'ona independents que corresponguin a aquell nivell.

Resultats: 16; $\phi_{4s}, \phi_{4p_1}, \phi_{4p_0}, \phi_{4p_{-1}}, \phi_{4d_2}, \phi_{4d_1}, \phi_{4d_0}, \phi_{4d_{-1}}, \phi_{4d_{-2}}, \phi_{4f_3}, \phi_{4f_2}, \phi_{4f_1}, \phi_{4f_0}, \phi_{4f_{-1}}, \phi_{4f_{-2}}, \phi_{4f_{-3}}$.

Anomenarem *orbital* a qualsevol funció, real o complexa, de les coordenades de posició d'un sol electró. Per exemple, qualsevol funció d'ona d'un àtom hidrogenoide és un orbital; en particular, les funcions $\phi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$, que representen estats estacionaris d'aquests àtoms, es coneixen com a *orbitals atòmics hidrogenoides* o,

simplement, *orbitals hidrogenoides*. Més endavant (capítol 6) veurem altres tipus d'orbitals en relació amb la descripció aproximada dels sistemes polielectrònics.² El conjunt d'orbitals hidrogenoides independents que corresponen a un mateix nivell energètic E_n rep el nom de *capa*, i es sol designar mitjançant la notació següent:

$$\begin{aligned} \text{capa } K \ (n = 1) : & \quad \{\phi_{1s}\} \\ \text{capa } L \ (n = 2) : & \quad \{\phi_{2s}, \phi_{2p_1}, \phi_{2p_0}, \phi_{2p_{-1}}\} \\ \text{capa } M \ (n = 3) : & \quad \{\phi_{3s}, \phi_{3p_1}, \phi_{3p_0}, \phi_{3p_{-1}}, \phi_{3d_2}, \phi_{3d_1}, \phi_{3d_0}, \phi_{3d_{-1}}, \phi_{3d_{-2}}\} \\ & \quad \text{etc.} \end{aligned}$$

Com que els orbitals hidrogenoides són funcions de tres variables i no disposem d'una quarta dimensió per representar-les gràficament, haurem de conformar-nos amb representacions parcials. Ja hem analitzat la dependència radial d'aquestes funcions, que ve determinada per la part radial $R_{n,l}(r)$. Intentarem ara donar una idea de la seva forma tridimensional.

A l'estat fonamental, igual que en tots els orbitals de tipus s , la part angular es redueix a una constant (eq. 3.88), per la qual cosa l'orbital serà independent de la direcció del radi vector i tindrà simetria esfèrica:

$$\phi_{1s}(r, \theta, \varphi) = \left(\frac{Z^3}{\pi a^3}\right)^{1/2} e^{-Zr/a}. \quad (4.10)$$

Podem obtenir una imatge parcial d'aquest orbital representant els valors que pren en punts del pla xy . La funció a representar s'obté posant $z = 0$ a l'expressió de l'orbital en coordenades cartesianes:

$$\phi_{1s}(x, y, 0) = \left(\frac{Z^3}{\pi a^3}\right)^{1/2} e^{-Z\sqrt{x^2+y^2}/a},$$

i la representació es pot efectuar mitjançant qualsevol dels mètodes usuals de visualització de funcions de dues variables, com ara les corbes de valor constant de l'orbital o “corbes de nivell” (fig. 4.4), una distribució de punts amb una densitat proporcional al valor de l'orbital (que tindria un aspecte molt semblant al de la fig. 2.4) o una representació tridimensional d'una superfície que tingui, en cada punt del pla xy , una coordenada z proporcional al valor de l'orbital en aquell punt (fig. 4.5).³ Donada la simetria esfèrica d'aquest orbital, podem estendre a tot l'espai

²Observem que, d'acord amb el primer postulat, les funcions d'ona que descriuen els sistemes polielectrònics dependran de les coordenades de tots els electrons i, per tant, no podran ser orbitals. No obstant això, quan estudiem aquests sistemes descriurem un mètode de construcció de funcions d'ona aproximades que utilitza orbitals com a punt de partida.

³Els orbitals hidrogenoides $\phi_{n,s}$ presenten una cúspide a l'origen de coordenades i, en conseqüència, no són derivables en aquest punt. Igual que en el cas de la caixa de potencial, aquest incompliment dels requisits del primer postulat és conseqüència del fet que l'energia potencial prengui un valor infinit (negatiu) en aquest punt, fet que no és físicament exacte: si haguéssim considerat un nucli de mida finita, hauríem vist que, quan l'electró penetra en el nucli, la seva energia potencial deixa de ser inversament proporcional a r (vegeu l'apartat 5.2.1), i les funcions corresponents són derivables en tot l'espai.

la imatge parcial anterior girant mentalment les corbes de nivell o la distribució de punts 180° sobre un eix que passi pel nucli. Al segon cas obtindríem una cosa semblant a un núvol de pols amb una densitat que disminuiria exponencialment en allunyar-nos de l'origen, i en el primer, les corbes de nivell generarien un conjunt de superfícies esfèriques concèntriques de valor constant de l'orbital, una imatge semblant a les capes d'una ceba. Aquesta col·lecció de superfícies concèntriques és difícil de plasmar en un paper, i el que s'acostuma a fer és representar-ne una sola (fig. 4.6), escollida d'acord amb un dels criteris següents:

- fixant el valor de l'orbital o del seu quadrat (la densitat de probabilitat) en la superfície, o
- fixant el valor de la probabilitat de trobar l'electró al volum interior de la superfície (exercici 4.5 c).

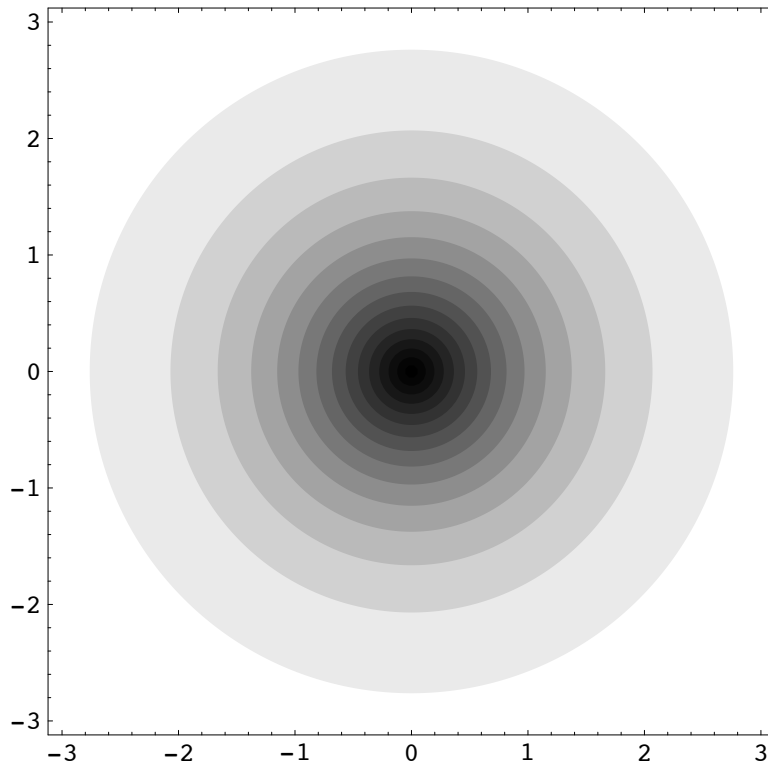


Figura 4.4: Representació de l'orbital hidrogenoide ϕ_{1s} per a $Z = 1$ en el pla xy mitjançant corbes de nivell. Les unitats de les coordenades són r/a .

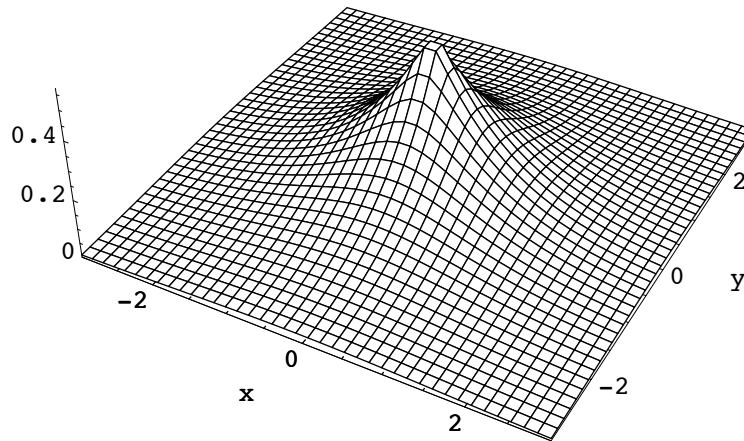


Figura 4.5: Representació de l'orbital hidrogenoide ϕ_{1s} per a $Z = 1$ en el pla xy mitjançant una superfície d'alçada proporcional al valor de l'orbital a cada punt del pla (s'ha donat el valor 1 al paràmetre a).

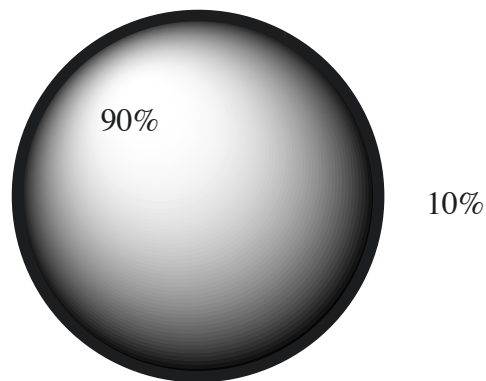


Figura 4.6: Representació de l'orbital hidrogenoide ϕ_{1s} per a $Z = 1$ mitjançant una superfície de valor constant de l'orbital tal que la probabilitat de trobar l'electró en el seu interior sigui d'un 90%.

Exercici 4.5

Considerem un àtom d'hidrogen al seu estat fonamental.

- a) Determineu la zona de l'espai en què podria moure's l'electró si es comportés clàssicament amb una energia total igual a la de l'estat 1s.
- b) Calculeu la probabilitat de trobar l'electró en una posició clàssicament prohibida.
- c) Calculeu el radi de l'esfera centrada al nucli per a la qual la probabilitat de trobar l'electró al seu interior sigui d'un 90%. Quin valor pren l'orbital en un punt d'aquesta esfera?

Resultats: a) $r < 2a$; b) 0,238; c) 2,66a.

L'orbital ϕ_{2s} té, igual que l'orbital ϕ_{1s} , simetria esfèrica:

$$\phi_{2s}(r, \theta, \varphi) = \left(\frac{Z^3}{2^5 \pi a^3} \right)^{1/2} \left(2 - \frac{Zr}{a} \right) e^{-Zr/2a},$$

però, a diferència d'aquest, s'anul·larà sobre els punts d'una esfera de radi $2a/Z$, és a dir, té una *superfície nodal* esfèrica que separa una regió interior amb valor positiu de l'orbital de la zona exterior on l'orbital és negatiu. A la fig. 4.7 b s'ha emprat una gradació de grisos d'intensitat proporcional al valor de la funció per representar l'orbital ϕ_{2s} (part esquerra) i el seu quadrat (part dreta) en els punts d'un pla que conté el nucli. La imatge tridimensional corresponent s'obtindria fent girar mentalment la representació anterior 180° al voltant d'un eix que passi pel nucli.

L'orbital ϕ_{2p_0} depèn de l'angle θ , però no de φ :

$$\phi_{2p_0} = \left(\frac{Z^5}{2^5 \pi a^5} \right)^{1/2} r \cos \theta e^{-Zr/2a}.$$

A la fig. 4.7 c s'han representat els valors que pren aquest orbital en qualsevol pla que contingui l'eix z . La representació tridimensional s'obtindria, en aquest cas, fent girar la imatge de la figura 180° sobre aquest eix.

Emprant l'expressió de z en coordenades polars (apèndix B), podem reescriure aquest orbital en la forma

$$\phi_{2p_0} = \left(\frac{Z^5}{2^5 \pi a^5} \right)^{1/2} z e^{-Zr/2a} \equiv \phi_{2p_z} \tag{4.11}$$

on la notació ϕ_{2p_z} fa referència a la coordenada z que multiplica l'exponencial. S'aprecia immediatament que aquest orbital pren valors positius al semiespai $z > 0$ i negatius al semiespai $z < 0$, de manera que el pla xy ha de ser un *pla nodal*.

Els orbitals ϕ_{2p_1} i $\phi_{2p_{-1}}$:

$$\phi_{2p_{\pm 1}} = \left(\frac{Z^5}{2^6 \pi a^5} \right)^{1/2} r \sin \theta e^{-Zr/2a} e^{\pm i\varphi}$$

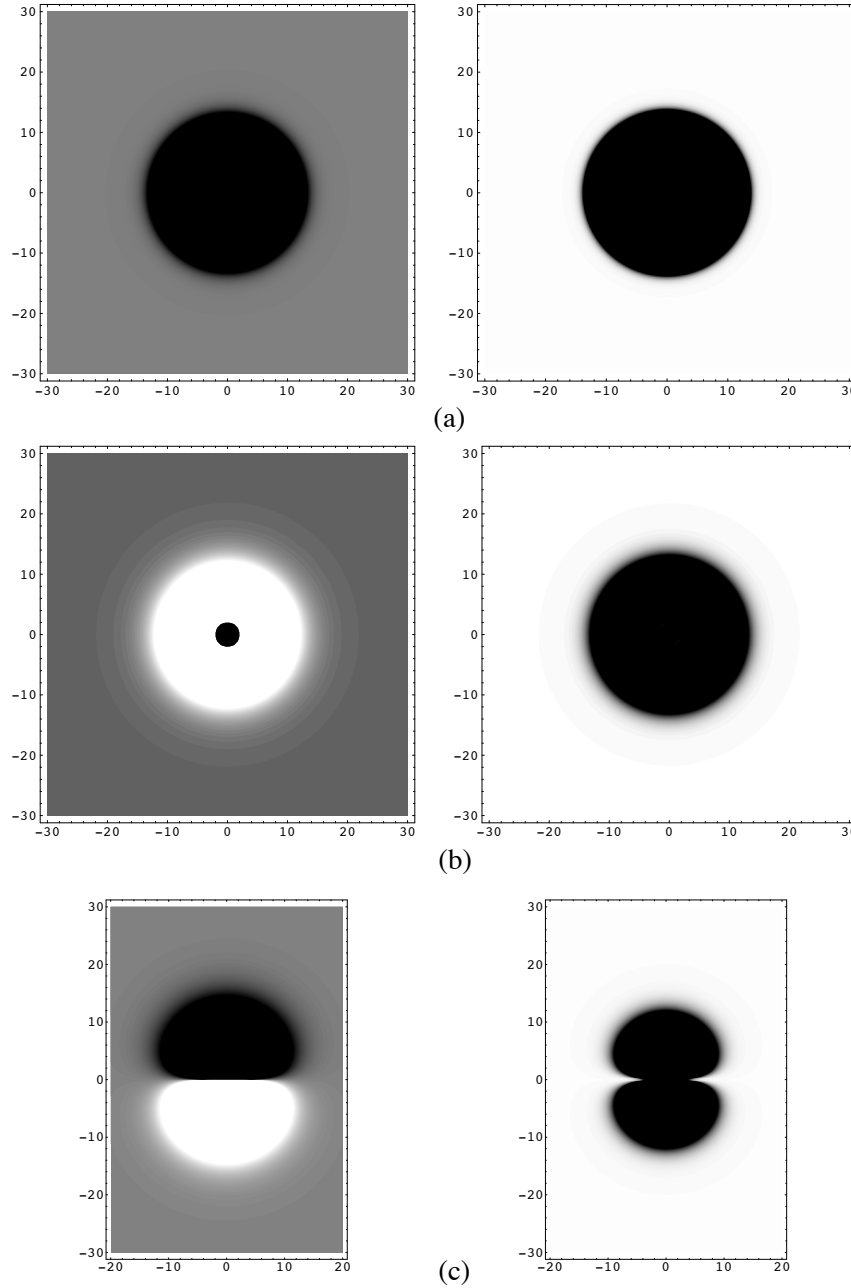


Figura 4.7: Representació dels orbitals hidrogenoides ϕ_{1s} (a) ϕ_{2s} (b) i $\phi_{2p_0} = \phi_{2p_z}$ (c) per a $Z = 1$ a la part esquerra i dels seus quadrats a la part dreta, mitjançant una gradació de grisos proporcional al valor de la funció en cada punt d'un pla que conté l'eix z . Les representacions (c) són idèntiques a les dels orbitals ϕ_{2p_x} i ϕ_{2p_y} en plans que contenen els eixos x i y , respectivament.

són funcions complexes, i no podran representar-se de la mateixa manera que les anteriors. La densitat de probabilitat és idèntica per a ambdós orbitals, ja que un és el complex conjugat de l'altre (eqs. A.5 i A.8):

$$|\phi_{2p\pm 1}|^2 = \frac{Z^5}{2^6\pi a^5} r^2 \sin^2 \theta e^{-Zr/a},$$

i les superfícies de densitat de probabilitat constant tenen forma toroïdal, que resulta de girar la imatge de la fig. 4.8 180° al voltant de l'eix z .

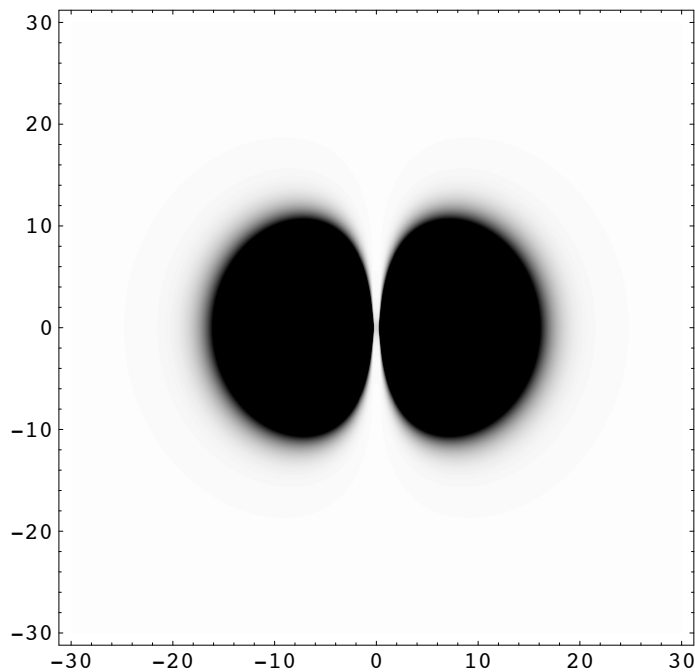


Figura 4.8: Representació del quadrat del mòdul de l'orbital hidrogenoide $\phi_{2p\pm 1}$ per a $Z = 1$, mitjançant una gradació de grisos proporcional al valor de la funció en cada punt d'un pla conté l'eix z .

A fi i efecte de disposar d'una base de funcions d'ona estacionàries *reals* per als àtoms hidrogenoides, es solen substituir els orbitals $\phi_{n,l,m}$ i $\phi_{n,l,-m}$ ($m \neq 0$) per les seves combinacions lineals ortonormals (exercici 4.6):

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{n,l,m} + \phi_{n,l,-m})$$

$$\frac{1}{i\sqrt{2}}(\phi_{n,l,m} - \phi_{n,l,-m}).$$

En efecte, $\phi_{n,l,m} = R_{n,l}Y_{l,m}$ amb $R_{n,l}$ real (ecs. (4.6) i (4.8)), $Y_{lm} = S_{lm}T_m$ amb S_{lm} real i $S_{l,-m} = S_{lm}$ (ecs. (3.83) i (3.84)), i $T_{-m} = T_m^*$ (ec. 3.82); per tant, $\phi_{n,l,-m} = \phi_{n,l,m}^*$, i les combinacions anteriors seran proporcionals a les parts real i imaginària de l'orbital $\phi_{n,l,m}$ (eqs. (A.9) i (A.10)). Les noves funcions continuen sent pròpies del hamiltonià i d' \widehat{L}^2 , ja que hem combinat orbitals amb valors iguals dels nombres quàntics n i l , però no són pròpies de l'operador \widehat{L}_z . Juntament amb els orbitals $\phi_{n,l,0}$, que són reals, formen una base alternativa a la $\{\phi_{n,l,m}\}$ que és la que s'empra en la major part de les aplicacions no relacionades amb l'espectroscòpia.⁴

Per designar les funcions d'aquesta nova base s'empra, en substitució del subíndex m , una indicació de les variables cartesianes que multipliquen l'exponencial en l'expressió de l'orbital. Per exemple, les funcions que substitueixen $\phi_{2p_{\pm 1}}$ són:

$$\begin{aligned}\phi_{2p_x} &\equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{2p_1} + \phi_{2p_{-1}}) = \left(\frac{Z^5}{2^5\pi a^5}\right)^{1/2} r \sin \theta \cos \varphi e^{-Zr/2a} \\ &= \left(\frac{Z^5}{2^5\pi a^5}\right)^{1/2} x e^{-Zr/2a}\end{aligned}\quad (4.12)$$

$$\begin{aligned}\phi_{2p_y} &\equiv \frac{1}{i\sqrt{2}}(\phi_{2p_1} - \phi_{2p_{-1}}) = \left(\frac{Z^5}{2^5\pi a^5}\right)^{1/2} r \sin \theta \sin \varphi e^{-Zr/2a} \\ &= \left(\frac{Z^5}{2^5\pi a^5}\right)^{1/2} y e^{-Zr/2a}.\end{aligned}$$

Observeu que les expressions dels orbitals ϕ_{2p_x} i ϕ_{2p_y} són idèntiques, excepte en un canvi en la coordenada cartesiana, a la del ϕ_{2p_z} (eq. 4.11). En conseqüència, les seves representacions sobre un pla que contingui l'eix x/y seran idèntiques a la de la fig. 4.7 c.

Els orbitals reals que substitueixen $\phi_{3d_{\pm 1}}$ i $\phi_{3d_{\pm 2}}$ són:

$$\begin{aligned}\phi_{3d_{xz}} &\equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{3d_1} + \phi_{3d_{-1}}) = \left(\frac{2Z^7}{3^8\pi a^7}\right)^{1/2} r^2 \sin \theta \cos \theta \cos \varphi e^{-Zr/3a} \\ &= \left(\frac{2Z^7}{3^8\pi a^7}\right)^{1/2} xz e^{-Zr/3a}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\phi_{3d_{yz}} &\equiv \frac{1}{i\sqrt{2}}(\phi_{3d_1} - \phi_{3d_{-1}}) = \left(\frac{2Z^7}{3^8\pi a^7}\right)^{1/2} r^2 \sin \theta \cos \theta \sin \varphi e^{-Zr/3a} \\ &= \left(\frac{2Z^7}{3^8\pi a^7}\right)^{1/2} yz e^{-Zr/3a}\end{aligned}$$

⁴Al capítol 7 veurem que una de les regles de selecció que determina les transicions espectroscòpiques permeses involucra el nombre quàntic m .

$$\begin{aligned}\phi_{3d_{x^2-y^2}} &\equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{3d_x} + \phi_{3d_y}) = \left(\frac{Z^7}{3^8 2 \pi a^7}\right)^{1/2} r^2 \sin^2 \theta \cos 2\varphi e^{-Zr/3a} \\ &= \left(\frac{Z^7}{3^8 2 \pi a^7}\right)^{1/2} (x^2 - y^2) e^{-Zr/3a}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\phi_{3d_{xy}} &\equiv \frac{1}{i\sqrt{2}}(\phi_{3d_x} - \phi_{3d_y}) = \left(\frac{Z^7}{3^8 2 \pi a^7}\right)^{1/2} r^2 \sin^2 \theta \sin 2\varphi e^{-Zr/3a} \\ &= \left(\frac{Z^7}{3^8 2 \pi a^7}\right)^{1/2} xy e^{-Zr/3a}.\end{aligned}$$

L'orbital ϕ_{3d_0} és real, i la seva notació alternativa és $\phi_{3d_{z^2}}$:

$$\phi_{3d_{z^2}} \equiv \left(\frac{Z^7}{3^9 2 \pi a^7}\right)^{1/2} r^2 (3 \cos^2 \theta - 1) e^{-Zr/3a} = \left(\frac{Z^7}{3^9 2 \pi a^7}\right)^{1/2} (3z^2 - r^2) e^{-Zr/3a}.$$

La fig. 4.9 representa els valors que pren l'orbital $\phi_{3d_{z^2}}$ en un pla que conté l'eix z (a), l'orbital $\phi_{3d_{xy}}$ en el pla xy o els $\phi_{3d_{xz}}$ i $\phi_{3d_{yz}}$ en els plans xz i yz respectivament (b) i l'orbital $\phi_{3d_{x^2-y^2}}$ en el pla xy (c). Observem que tots els orbitals $3d$ tenen dos plans nodals llevat del $\phi_{3d_{z^2}}$, que s'anul·la als punts que compleixen l'equació

$$\cos \theta = \pm \frac{1}{\sqrt{3}},$$

que defineix una superfície nodal bicònica (fig. 4.10).

La taula 4.2 recull les expressions dels orbitals hidrogenoides reals de les capes K , L i M , i la fig. 4.11 completa la representació d'aquests amb els orbitals $3s$ i els $3p$.

Exercici 4.6

Comproveu que si ϕ_1 i ϕ_2 són dues funcions ortonormals, també ho són les seves combinacions lineals: $(1/\sqrt{2})(\phi_1 + \phi_2)$ y $(1/i\sqrt{2})(\phi_1 - \phi_2)$.

Exercici 4.7

Demostreu que ϕ_{2p_x} és una funció pròpia d' \widehat{L}_x amb valor propi nul. ¿Era previsible aquest resultat?

Exercici 4.8

Demostreu que $\widehat{L}_x \phi_{2p_z} = -i\hbar \phi_{2p_y}$, $\widehat{L}_x^2 \phi_{2p_z} = \hbar^2 \phi_{2p_z}$ i $\Delta_{2p_z} L_x = \hbar$. ¿Era de preveure aquest resultat?

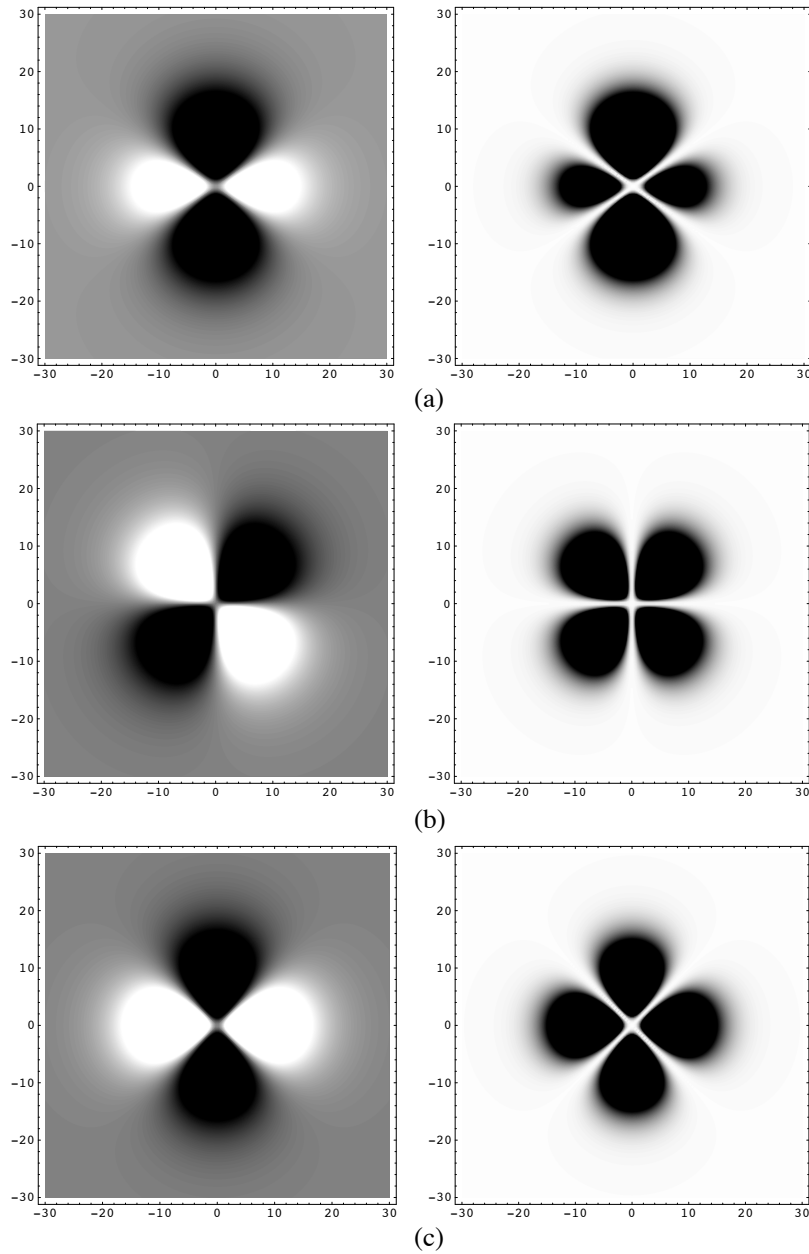


Figura 4.9: A la part esquerra, representaci de l'orbital hidrogenoide $\phi_{3d_{z^2}}$ en un pla que conté l'eix z (a), l'orbital $\phi_{3d_{xy}}$ en el pla xy –o els $\phi_{3d_{xz}}$ i $\phi_{3d_{yz}}$ en els plans xz i yz respectivament– (b) i l'orbital $\phi_{3d_{x^2-y^2}}$ en el pla xy (c), mitjançant una gradació de grisos proporcional al valor de la funció en cada punt del pla. A la part dreta s'ha representat el quadrat de cada orbital.

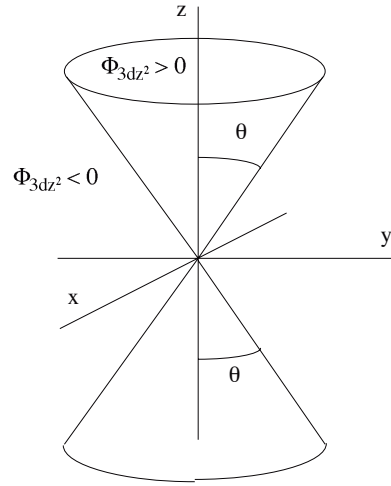


Figura 4.10: Superfície nodal de l'orbital ϕ_{3d_0} .

$\phi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$
$\phi_{1s} = \left(\frac{Z^3}{\pi a^3}\right)^{1/2} e^{-Zr/a}$
$\phi_{2s} = \left(\frac{Z^3}{2^5 \pi a^3}\right)^{1/2} \left(2 - \frac{Zr}{a}\right) e^{-Zr/2a}$
$\phi_{2p_z} = \left(\frac{Z^5}{2^5 \pi a^5}\right)^{1/2} r \cos \theta e^{-Zr/2a}$
$\phi_{2p_x} = \left(\frac{Z^5}{2^5 \pi a^5}\right)^{1/2} r \sin \theta \cos \varphi e^{-Zr/2a}$
$\phi_{2p_y} = \left(\frac{Z^5}{2^5 \pi a^5}\right)^{1/2} r \sin \theta \sin \varphi e^{-Zr/2a}$
$\phi_{3s} = \left(\frac{Z^3}{3^9 \pi a^3}\right)^{1/2} \left(27 - 18 \frac{Zr}{a} + 2 \frac{Z^2 r^2}{a^2}\right) e^{-Zr/3a}$
$\phi_{3p_z} = \left(\frac{2Z^5}{3^8 \pi a^5}\right)^{1/2} \left(6 - \frac{Zr}{a}\right) r \cos \theta e^{-Zr/3a}$
$\phi_{3p_x} = \left(\frac{2Z^5}{3^8 \pi a^5}\right)^{1/2} \left(6 - \frac{Zr}{a}\right) r \sin \theta \cos \varphi e^{-Zr/3a}$
$\phi_{3p_y} = \left(\frac{2Z^5}{3^8 \pi a^5}\right)^{1/2} \left(6 - \frac{Zr}{a}\right) r \sin \theta \sin \varphi e^{-Zr/3a}$
$\phi_{3d_{z^2}} = \left(\frac{Z^7}{3^9 2 \pi a^7}\right)^{1/2} r^2 (3 \cos^2 \theta - 1) e^{-Zr/3a}$
$\phi_{3d_{xz}} = \left(\frac{2Z^7}{3^8 \pi a^7}\right)^{1/2} r^2 \sin \theta \cos \theta \cos \varphi e^{-Zr/3a}$
$\phi_{3d_{yz}} = \left(\frac{2Z^7}{3^8 \pi a^7}\right)^{1/2} r^2 \sin \theta \cos \theta \sin \varphi e^{-Zr/3a}$
$\phi_{3d_{x^2-y^2}} = \left(\frac{Z^7}{3^8 2 \pi a^7}\right)^{1/2} r^2 \sin^2 \theta \cos 2\varphi e^{-Zr/3a}$
$\phi_{3d_{xy}} = \left(\frac{Z^7}{3^8 2 \pi a^7}\right)^{1/2} r^2 \sin^2 \theta \sin 2\varphi e^{-Zr/3a}$

Taula 4.2: Orbitals hidrogenoides reals.

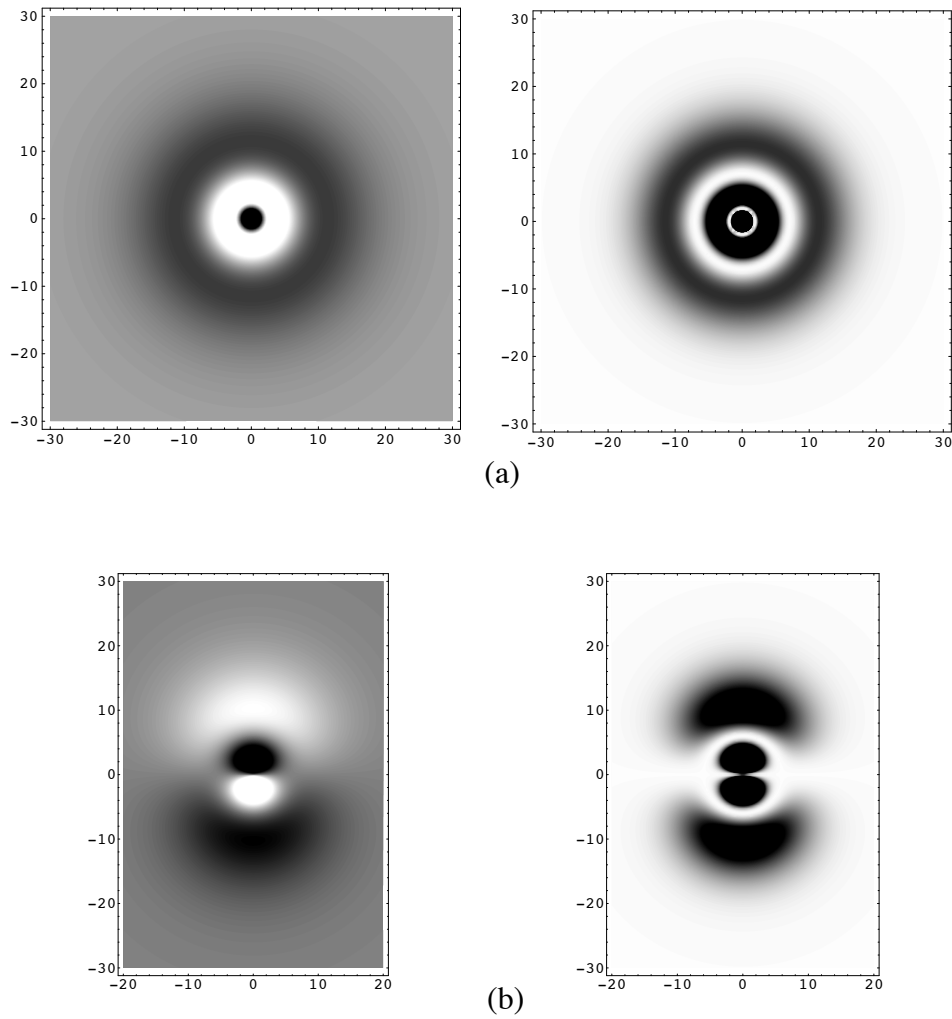


Figura 4.11: Representació dels orbitals hidrogenoides ϕ_{3s} (a) i $\phi_{3p_0} = \phi_{3p_z}$ (b) per a $Z = 1$ a la part esquerra i dels seus quadrats a la part dreta, mitjançant una gradació de grisos proporcional al valor de la funció en cada punt d'un pla que conté l'eix z . Les representacions (b) són idèntiques a les dels orbitals ϕ_{3p_x} i ϕ_{3p_y} en plans que contenen els eixos x i y , respectivament.

4.1.1 Funció de distribució radial

Donat un àtom hidrogenoide que es troba a l'estat $\phi_{n,l,m}$, la probabilitat de trobar l'electró a una esfera de radi r_0 centrada al nucli és la integral de la densitat de probabilitat estesa a aquesta esfera:

$$P(r \leq r_0) = \int_{r=0}^{r_0} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} |\phi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi.$$

Aquesta integral es pot expressar de forma més compacta introduint la *funció de distribució radial* $p(r)$, que es defineix com:

$$p(r) \equiv \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} |\phi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)|^2 r^2 \sin \theta d\theta d\varphi,$$

d'on

$$P(r \leq r_0) = \int_{r=0}^{r_0} p(r) dr.$$

Aquesta equació posa de manifest que $p(r)$ és una probabilitat per unitat de distància electró-nucli, per la qual cosa pot anomenar-se també *densitat radial de probabilitat*. En efecte, $p(r)dr$ és la integral de la densitat volúmica de probabilitat $|\phi_{n,l,m}|^2$ sobre tot el camp de variació de les variables angulars:

$$p(r)dr = \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} |\phi_{n,l,m}|^2 dv$$

i, per tant, representa la probabilitat (diferencial) de trobar l'electró en una capa esfèrica de gruix diferencial i radi r centrada al nucli (fig. 4.12). En conseqüència, la funció de distribució radial ens informa sobre les distàncies electró-nucli més probables i sobre les que ho són menys, independentment de l'orientació del vector de posició de l'electró relativa al nucli.

Tenint en compte que els orbitals hidrogenoides són productes d'una part radial (real) per a una d'angular, podem expressar la funció de distribució radial en funció de la primera:

$$p(r)dr = R_{n,l}^2(r)r^2 dr \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} |Y_{l,m}(\theta, \varphi)|^2 \sin \theta d\theta d\varphi$$

i, com que els harmònics esfèrics $Y_{l,m}$ estan normalitzats (eq. 3.79),

$$p(r) = r^2 R_{nl}^2(r). \tag{4.13}$$

A diferència de la densitat de probabilitat, la funció de distribució radial dels orbitals hidrogenoides s'anul·la sempre a l'origen a causa del factor r^2 de l'eq. (4.13), (fig. 4.13). Així, encara que l'orbital ϕ_{1s} no s'anul·li a l'origen (fig. 4.3), la seva funció de distribució radial (vegeu la taula 4.1)

$$p_{1s}(r) = r^2 4 \left(\frac{Z}{a}\right)^3 e^{-2Zr/a}$$

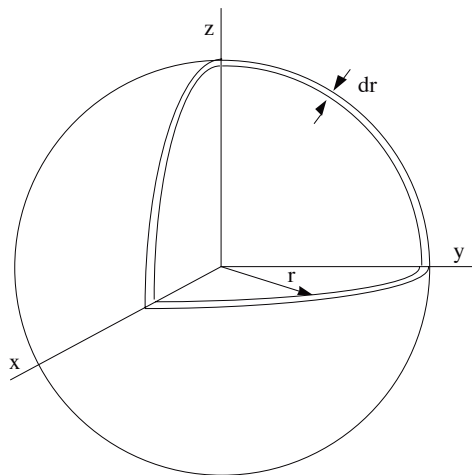


Figura 4.12: Capa esfèrica de gruix diferencial i radi r centrada al nucli.

tendeix a zero quan ho fa la distància electró-nucli, malgrat l'augment de la densitat de probabilitat $(\phi_{1s})^2$. Això es deu a la disminució del volum diferencial $4\pi r^2 dr$ de la capa esfèrica sobre la qual s'ha d'integrar la densitat de probabilitat per obtenir $p(r)$. En les distàncies grans l'exponencial decreixent domina sobre r^2 i $p(r)$ tendeix a zero després d'arribar a un valor màxim que, per a $Z = 1$, es troba a uns $5,3 \times 10^{-11}$ m del nucli (exercici 4.9). Aquesta distància electró-nucli més probable coincideix amb el radi de l'òrbita circular que descriu l'electró d'un àtom d'hidrogen en el model de Bohr (vegeu l'apartat 1.2.4) i es coneix com a *radi de Bohr*.⁵

Exercici 4.9

Calculeu la distància electró-nucli més probable per a un àtom hidrogenoide al seu estat fonamental i interpreteu la variació que experimenta aquesta distància en augmentar el nombre atòmic Z .

Resultat: $r = a/Z \approx (5,29 \times 10^{-11}/Z)$ m.

A la fig. 4.13 s'observa que, per a un valor d' l fix, les distàncies electró-nucli més probables augmenten amb el nombre quàntic n . D'altra banda, per a un mateix valor d' n la distància més probable augmenta en disminuir l , però també augmenta el nombre de màxims secundaris més propers al nucli. Per exemple, la distància electró-nucli més probable per a un orbital $2p$ d'un àtom d'hidrogen és de $4a$ (exercici 4.10) i per a l'orbital $2s$ és superior a $5a$ (fig. 4.13), però aquest darrer

⁵Curiosament, el model de Bohr era qualitativament incorrecte en alguns aspectes bàsics, com en la suposició que les òrbites electròniques estaven ben definides, però quantitativament correcte en les principals prediccions: les energies de l'àtom i la seva “mida” aproximada a l'estat fonamental.

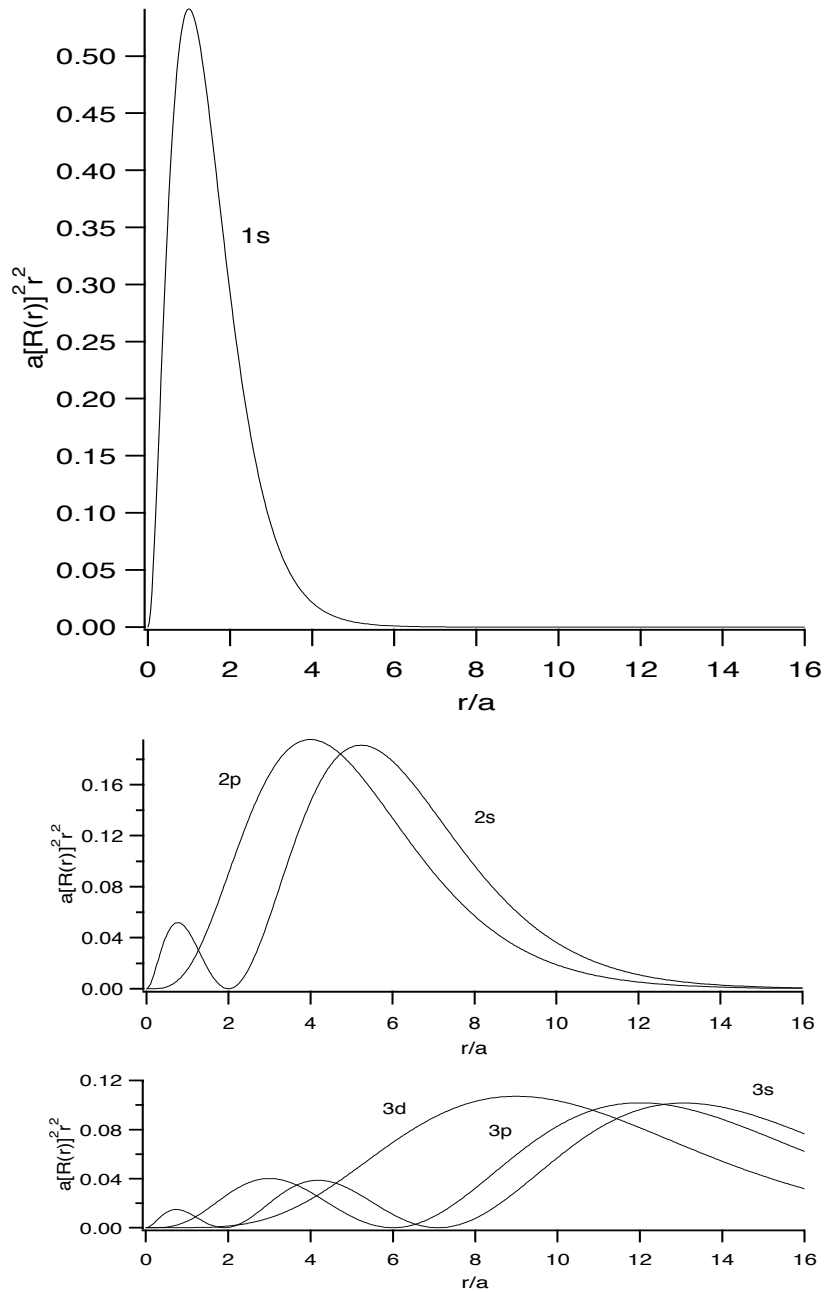


Figura 4.13: Funcions de distribució radial dels orbitals hidrogenoides amb $Z = 1$ i $n = 1, 2$ i 3 .

presenta un màxim secundari per sota d' $r = a$ que fa que, en aquest estat, sigui unes 10 vegades més probable trobar l'electró a una distància del nucli inferior a a que en un estat $2p$ (exercici 4.11). Això se sol expressar dient que els orbitals d'una mateixa capa són més *penetrants* com més petit sigui el seu valor d' l .

Exercici 4.10

Calculeu la posició del màxim de la funció de distribució radial corresponent a un orbital hidrogenoide $2p$.

Resultat: $r = 4a/Z$.

Exercici 4.11

Calculeu la probabilitat de trobar l'electró d'un àtom d'hidrogen a una distància del nucli menor que a per a l'estat $2s$ i per a un qualsevol dels estats $2p$.

Resultats: 3,43%; 0,37%.

Sovint interessa assignar als àtoms un volum o radi aproximat de cara, per exemple, a racionalitzar les distàncies internuclears que es troben en les molècules. Del que hem vist sobre àtoms hidrogenoïdes es desprèn que, en sentit estricte, el seu volum seria infinit, ja que les funcions d'ona electròniques tendeixen a zero asimptòticament en créixer la distància respecte del nucli. No obstant això, sent aquesta tendència exponencial, s'obtenen de seguida densitats de probabilitat negligibles, cosa que permet parlar d'un *volum atòmic* per referir-nos a la zona de l'espai al voltant del nucli en què existeix una probabilitat apreciable de trobar l'electró. Així, si definim el radi d'un àtom d'hidrogen al seu estat fonamental com el d'una esfera centrada al nucli per a la qual la probabilitat de trobar l'electró al seu interior és del 90%, obtenim un valor de $2,66a$ (exercici 4.5 c, pàg. 180). Sempre hi haurà un cert grau d'arbitrarietat a l'hora d'establir un valor de probabilitat per definir aquests volums atòmics, per la qual cosa els radis atòmics tabulats es solen obtenir a partir de distàncies internuclears experimentals. D'altra banda, cal tenir en compte que la noció de volum atòmic amaga molts detalls de l'estructura electrònica de l'àtom, tal com es posa de manifest a la vista de les variacions radial i angular dels diferents orbitals hidrogenoïdes. Així doncs, pot passar que el volum d'un àtom hidrogenoide definit segons un criteri de probabilitat determinat sigui major en l'estat $2s$ que en un dels $2p$ i, malgrat tot, l'electró “passi més temps” a la vora del nucli en el primer cas; l'explicació és evident si es consideren les distribucions radials de probabilitat corresponents a ambdós estats (fig. 4.13): a l'estat $2s$ l'electró sol estar o molt a prop o bastant allunyat del nucli i, en canvi, en un estat $2p$ es manté preferentment a distàncies intermèdies.

4.2 Unitats que s'utilitzen en la química quàntica

En l'estudi teòric d'àtoms i molècules s'acostuma a emprar un sistema d'unitats dissenyat especialment per a aquest fi: el *sistema d'unitats atòmiques*. Aquest sistema s'ha confeccionat seguint els objectius següents:

- que els resultats dels càlculs teòrics es puguin expressar de forma independent dels valors de certs paràmetres experimentals, com ara la massa i la càrrega de l'electró o la constant de Planck; d'aquesta manera, no es veuran afectats per la imprecisió d'aquestes dades, evitant així que calgui modificar els programes de càlcul cada cop que es revisa algun d'aquells paràmetres;
- que les unitats coincideixin amb constants fonamentals o relacions entre aquestes que apareguin amb freqüència a les expressions matemàtiques de la teoria, de manera que el canvi a les unitats atòmiques simplifiqui aquestes expressions;
- que les magnituds de les unitats siguin de l'ordre dels valors que prenen els observables corresponents als àtoms i molècules.

D'acord amb aquests tres criteris, s'ha escollit la massa de l'electró, m_e , com a unitat de massa, la seva càrrega en valor absolut, e , com a unitat de càrrega i la constant \hbar com a unitat de moment angular. Una unitat de longitud de l'ordre de les dimensions atòmiques és el radi de Bohr (a), que és la distància electró-nucli més probable per a un àtom d'hidrogen al seu estat fonamental (vegeu l'exercici 4.9, pàg. 189). Aquest radi depèn, però, de l'isòtop considerat, ja que en la seva definició (eq. 4.5) apareix la massa reduïda. Per evitar aquest problema, s'ha adoptat com a unitat atòmica de longitud el radi de Bohr, que tindria un isòtop de massa infinita de l'àtom d'hidrogen (a_0), per al qual $\mu = m_e$:

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}.$$

Aquesta longitud rep el nom de *bohr*. Amb això tenim definides tres unitats mecàniques i una d'elèctrica:⁶

massa:	$m_e = 9,10938215(45) \times 10^{-31}$ kg
càrrega elèctrica:	$e = 1,602176462(63) \times 10^{-19}$ C
moment angular:	$\hbar = 1,054571628(53) \times 10^{-34}$ Js
longitud (bohr):	$a_0 = 5,2917720859(36) \times 10^{-11}$ m

A partir d'aquestes quatre unitats es pot obtenir el valor de la unitat atòmica de qualsevol altre observable utilitzant alguna equació que el relacioni amb elles; així

⁶Valors presos de: P. J. Mohr, B. N. Taylor i D. B. Newell, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **37**, 1187 (2008).

s’obtenen, per exemple:⁷

$$\begin{array}{ll}
 \text{energia (hartree):} & E_h = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = 4,359744 \times 10^{-18} \text{ J} \\
 \text{temps:} & \hbar/E_h = 2,418884 \times 10^{-17} \text{ s} \\
 \text{camp elèctric:} & E_h/ea_0 = 5,142206 \times 10^{11} \text{ Vm}^{-1} \\
 \text{camp magnètic:} & \hbar/ea_0^2 = 2,350517 \times 10^5 \text{ T} \\
 4\pi \times \text{permitivitat:} & 4\pi\epsilon_0 = 1,112650 \times 10^{-10} \text{ CV}^{-1}\text{m}^{-1}
 \end{array}$$

El valor del radi de bohr, a , per als diferents isòtops de l’hidrogen és molt proper a a_0 perquè, com que els nuclis són molt més massius que els electrons, la massa reduïda d’un àtom hidrogenoide s’aproxima molt a la massa de l’electró. En efecte, si el nucli és un protó (la massa del qual és unes 1836 vegades superior a la de l’electró), la massa reduïda de l’àtom és

$$\mu(H) = 0,9995m_e,$$

i la relació entre ambdues s’aproximarà encara més a la unitat en el cas de nuclis més massius. Això permet substituir μ per m_e i a per a_0 en moltes expressions que han aparegut al llarg d’aquest capítol, amb la qual cosa es simplifica notablement el pas a unitats atòmiques.

☞ Per exemple, el hamiltonià d’un àtom hidrogenoide (eq. 4.1) es redueix, en les noves unitats, a

$$\hat{H} = -\frac{\nabla^2}{2} - \frac{Z}{r}$$

i les energies dels seus estats lligats (eq. 4.4) adopten la forma

$$E_n = \frac{-Z^2}{2n^2}.$$

Encara que les principals unitats atòmiques tenen noms específics, s’utilitzen també les notacions genèriques u.a. o a.u. (notació anglosaxona). Així, es diu u.a. d’energia en lloc de hartree, u.a. de longitud en lloc de bohr, etc.

En la química quàntica s’utilitzen també sovint algunes unitats que no pertanyen ni al Sistema Internacional ni al d’unitats atòmiques. Les principals són:

- L’àngstrom (Å): $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m} = 0,1 \text{ nm}$. S’empra freqüentment per expressar distàncies internuclears, radis atòmics, etc., encara que cada cop es tendeix més a substituir-lo per la unitat internacional nm.

⁷Encara que la IUPAC recomana referir-se al camp \vec{B} com a *densitat de flux magnètic* o *inducció magnètica*, hem preferit denominar-lo *camp magnètic*, donat el paral·lelisme existent entre els significats físics de les magnituds \vec{F} (camp elèctric) i \vec{B} . Daltra banda, utilitzarem la paraula “hartree” en lloc del símbol E_h per tal d’evitar confusions amb la notació que farem servir per diferents tipus d’energia.

- L'*electró-volt* (eV): és l'energia necessària per desplaçar una partícula de càrrega e entre dos punts entre els quals existeix una diferència de potencial d'1 V. S'utilitza molt per expressar els potencials d'ionització i les posicions de les línies en els espectres fotoelectrònics, que, com veurem al capítol 6, estan relacionades amb les energies dels orbitals. El seu valor al SI serà igual al d' e :

$$1 \text{ eV} = 1,602177 \times 10^{-19} \text{ J.}$$

- La *kcal/mol* es fa servir per comparar energies calculades amb valors experimentals d'energies d'enllaç, calors de formació i, en general, energies de reaccions químiques. El pas d'unes a les altres exigeix la introducció del nombre d'Avogadro, ja que les primeres es calculen per un sistema d'escala atòmica i els valors experimentals es solen referir a un mol d'aquests sistemes. Així, si s'ha obtingut el valor d'un hartree per a l'energia d'un sistema en un càlcul efectuat a escala atòmica, el valor equivalent per a un mol de sistemes serà:⁸

$$\begin{aligned} 1 \text{ hartree} &\triangleq 6,022137 \times 10^{23} \text{ hartree/mol} = 2625,500 \text{ kJ/mol} \\ &= 627,510 \text{ kcal/mol} \end{aligned}$$

(1 cal = 4,184 J). Cada cop més es tendeix a emprar la unitat internacional kJ/mol en lloc de la kcal/mol.

- El *debye* (D) és una unitat arcaica, derivada del sistema cegesimal, que encara s'utilitza amb freqüència per expressar moments dipolars moleculars. És igual a 10^{-18} Fr cm;⁹ com que 1 Fr = $3,33564 \times 10^{-10}$ C,

$$1 \text{ debye} = 3,33564 \times 10^{-30} \text{ C m,} = 0,39343 \text{ u.a.}$$

que és una magnitud de l'ordre dels moments dipolars moleculars ($e \times 1 \text{ \AA} \approx 16 \times 10^{-30} \text{ C m} \approx 4,8 \text{ D}$).

- En els càlculs de freqüències vibracionals s'empren molt els inversos de longituds d'ona o *nombres d'ones* ($\bar{\nu} = 1/\lambda$), que es solen expressar en cm^{-1} . Al capítol 7 s'explicarà el motiu pel qual s'utilitza aquesta unitat i es discutiran altres unitats usals en l'espectroscòpia.
- La massa dels àtoms s'acostuma a expressar mitjançant el *nombre màssic* o *massa atòmica relativa*, que és el quocient adimensional entre la massa de l'àtom i la *constant de massa atòmica*, m_u . Aquesta constant es defineix com un dotzè de la massa d'un àtom de ^{12}C i, com que N_A és el nombre d'àtoms de ^{12}C que hi ha a 12g = 12×10^{-3} kg d'aquest element,

$$m_u \equiv \frac{m(^{12}\text{C})}{12} = \frac{12 \times 10^{-3} / N_A}{12} = \frac{1}{6,0221367 \times 10^{26}} = 1,6605402 \times 10^{-27} \text{ kg.}$$

⁸El símbol \triangleq significa “correspon a”.

⁹El Franklin (Fr), també anomenat statcoulomb, és la unitat de càrrega elèctrica en el sistema cegesimal.

Alguns textos anomenen incorrectament “unitat de massa atòmica” (uma) a la constant de massa atòmica m_u , la qual cosa que pot crear confusió amb la unitat atòmica de massa m_e .

A l'apèndix N s'indiquen els factors de conversió entre aquestes unitats, les atòmiques i les internacionals.

Exercici 4.12

Per a un àtom hidrogenoide al seu estat fonamental,

- calculeu, en unitats atòmiques, el valor esperat de l'energia potencial;
- empreu la relació (3.54) per determinar el valor esperat de l'energia cinètica en les mateixes unitats;
- calculeu, a partir de $\langle T \rangle$, la velocitat quadràtica mitjana $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$ de l'electró en unitats atòmiques i en el SI, i compareu el valor d'aquesta amb la velocitat de la llum al buit per al cas d'un àtom d'hidrogen.

Resultats: $\langle V \rangle = -Z^2$ u.a., $\langle T \rangle = Z^2/2$ u.a., $\sqrt{\langle v^2 \rangle} = Z$ u.a. = $2,19 \times 10^6 Z$ m/s ($\approx 0,73\%$ c per a $Z = 1$).

Exercici 4.13

Expresseu l'energia de l'estat fonamental d'un àtom d'hidrogen en unitats atòmiques, internacionals, eV i el seu equivalent en kJ/mol i en kcal/mol. ¿Quin valor prendrà el potencial d'ionització de l'àtom al seu estat fonamental expressat en eV? *Resultat:* 13,6057 eV.

4.3 Moment angular d'spin

Hi ha nombrosos fets experimentals que han posat de manifest que les partícules elementals tenen, a part del moment angular orbital associat al seu moviment, un altre tipus de moment angular, el *moment angular d'spin*, el mòdul del qual és fix per a cada tipus de partícula. Per tant, es tracta d'una propietat intrínseca de cada partícula, igual que ho són, per exemple, la càrrega i la massa. De moment, analitzarem només un d'aquests fets experimentals: el desdoblament d'un feix d'àtoms d'hidrogen en travessar un camp magnètic no uniforme, o *experiment d'Stern-Gerlach*.¹⁰ Aquest experiment il·lustrarà, a més, un procediment per mesurar els components del moment angular d'un sistema. Als capítols 6 i 7 veurem més conseqüències derivades de l'spin que reforçaran la hipòtesi que farem ara de la seva existència.

Considerem un feix d'àtoms d'hidrogen que viatgen paral·lelament, amb velocitats iguals i que travessen una zona on hi ha un camp magnètic de magnitud B dirigit perpendicularment a la trajectòria dels àtoms (fig. 4.14).

¹⁰Encara que aquest experiment es va realitzar originàriament amb àtoms de plata, la seva anàlisi és totalment paral·lela a la de la versió amb àtoms d'hidrogen que descriurem aquí.

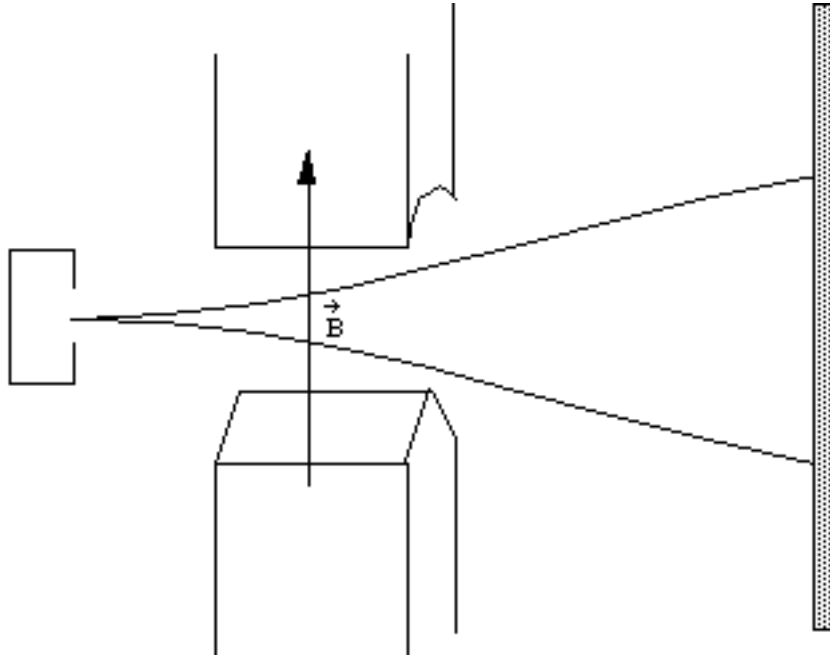


Figura 4.14: Dispositiu d'Stern-Gerlach.

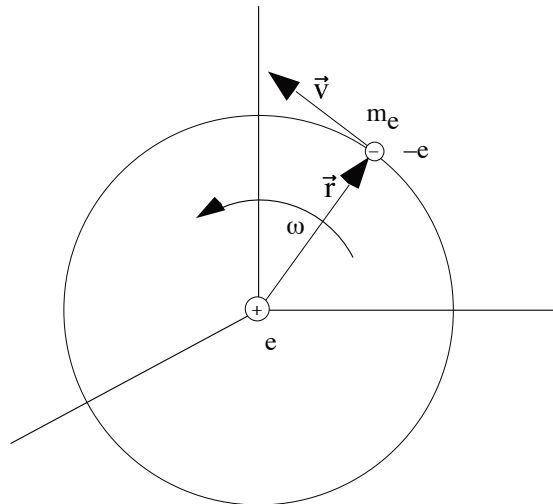


Figura 4.15: Model clàssic d'un àtom d'hidrogen.

Com que aquests contenen partícules carregades en moviment, interaccionaran amb el camp magnètic. Vegem, en primer lloc, com es descriu la interacció en un context clàssic.

⇒ Utilitzarem, com a model clàssic de l'àtom d'hidrogen, una partícula de massa m_e i càrrega $-e$ que gira amb moviment circular uniforme de freqüència angular ω i radi r al voltant del nucli, el qual, sent molt més massiu que l'electró, es pot prendre com a origen del nostre sistema de referència inercial (fig. 4.15). L'electró en moviment circular equival a una espira d'àrea $A = \pi r^2$ per la qual circula un corrent d'intensitat igual al producte de la càrrega de l'electró pel nombre de vegades que passa per un punt de l'òrbita en la unitat de temps:

$$I = |q\nu| = e \frac{\omega}{2\pi}.$$

El moment dipolar magnètic d'una espira (vegeu l'apartat 7.3.2) és un vector de mòdul $\mu = IA$, direcció perpendicular al pla de l'espira i sentit el d'avanç d'un cargol que gira en el sentit del corrent positiu (el contrari al de l'electró), de manera que, per al nostre model atòmic,

$$\mu = e \frac{\omega}{2\pi} \pi r^2.$$

Multiplicant i dividint aquesta expressió per m_e , i tenint en compte que el mòdul del moment angular de l'electró és $L = pr = m_e v r = m_e \omega r^2$, s'obté

$$\mu = \frac{e}{2m_e} m_e \omega r^2 = \frac{e}{2m_e} L.$$

A més, quan la càrrega de la partícula és negativa, la direcció del vector \vec{L} és oposada a la del vector $\vec{\mu}$, de manera que

$$\vec{\mu} = \frac{-e}{2m_e} \vec{L}.$$

Com veurem a l'apartat 7.3.2, aquesta expressió és un cas particular de la definició general del moment dipolar magnètic d'una partícula de massa m i càrrega q que es mou amb moment angular \vec{L} :

$$\vec{\mu}_L = \frac{q}{2m} \vec{L}.$$

L'energia d'interacció entre un sistema amb moment magnètic $\vec{\mu}$ i un camp magnètic \vec{B} és (apartat 7.3.2)

$$E_B = -\vec{B} \cdot \vec{\mu}$$

i, si prenem l'eix z paral·lel al camp magnètic ($\vec{B} = B\vec{u}_z$),

$$E_B = -B\mu_z.$$

Aquesta energia és mínima quan els vectors $\vec{\mu}$ i \vec{B} són paral·lels, per la qual cosa l'espira tendirà a orientar-se de manera que el seu moment magnètic quedi paral·lel

al camp. D'altra banda, si el camp no és uniforme, exercirà una força sobre l'espina igual al gradient canviat de signe de l'energia d'interacció:

$$\vec{F} = -\vec{\nabla}E_B = \vec{\nabla}B\mu_z,$$

i l'espina tendirà a desplaçar-se cap a la zona de camps elevats si μ_z és positiu i en sentit contrari si μ_z és negatiu. El moviment translacional de l'àtom també implica una força del camp magnètic sobre l'electró ($\vec{F} = -e\vec{v} \times \vec{B}$), però aquesta es compensa amb la força d'igual magnitud i de direcció oposada que s'exerceix sobre el nucli positiu.

Suposarem que el camp varia linealment amb la coordenada z i és independent de les coordenades x i y i del temps —de manera que

$$\vec{F} = \frac{dB}{dz}\mu_z\vec{u}_z$$

amb dB/dz constant—, i que les espines no es reorienten mentre travessen el camp magnètic¹¹, de manera que μ_z es mantindrà constant al llarg de la trajectòria de cada àtom. La força sobre cada àtom serà llavors constant, i desviarà la seva trajectòria. La magnitud i el sentit de la desviació dependran del valor de μ_z ; és a dir, de l'orientació que tenia el seu moment magnètic en entrar al camp. Si col·loquem a la sortida del camp una pantalla perpendicular a la trajectòria del feix incident que permeti detectar el punt d'arribada de cada àtom, podrem determinar el seu valor de μ_z (i per tant el d' L_z) mesurant la desviació d'aquell punt sobre l'eix z . Si els moments magnètics estaven orientats a l'atzar abans d'entrar a la zona amb camp, hauríem d'obtenir, d'acord amb el nostre model clàssic, una distribució contínua de valors de μ_z compresos entre $-\mu$ i μ (fig. 4.16 esquerra).

El raonament anterior es pot estendre, en línies generals, al context quàntic, però existeix una diferència notable: la quantització de l'observable L_z , restringit als valors $m\hbar = l\hbar, (l-1)\hbar, \dots, -l\hbar$, implica la quantització de $\mu_z = (-e/2m_e)m\hbar$; per tant, la mesura d'aquest observable no produirà una distribució contínua de valors de μ_z compresos entre $-\mu$ i μ , i el feix d'àtoms es dividirà en un conjunt de feixos ben definits. Suposem que el feix incident ha estat preparat de manera que tots els àtoms tenen la mateixa energia interna E_n en entrar al dispositiu, estant repartits entre els estats que corresponen a aquest nivell. Per a cada valor d' l entre 0 i $n-1$ hi haurà $2l+1$ possibles valors d' L_z i la pantalla detectora hauria de registrar $2l+1$ trajectòries diferents. Per exemple, si els àtoms del feix estan al seu estat fonamental ($n=1$), no tindran moment angular ($l=0$) i haurien de sortir del dispositiu sense desviar-se ($L_z = \mu_z = 0$); en canvi, si entren al dispositiu amb energia E_2 , poden tenir moment angular ($l=0, 1$) i haurien d'observar-se tres feixos emergents corresponents als valors $\hbar, 0$ i $-\hbar$ que pot prendre L_z . En qualsevol cas, el nombre de feixos emergents, $2l+1$, seria sempre senar.¹²

¹¹Com es veurà a la secció 7.13, aquestes reorientacions impliquen transicions molt poc probables en absència de radiació electromagnètica.

¹²Aquest procediment per mesurar L_z està molt lluny de ser *ideal* en el sentit emprat a l'enunciat del quart postulat, ja que la major part dels àtoms quedaran units a la pantalla de

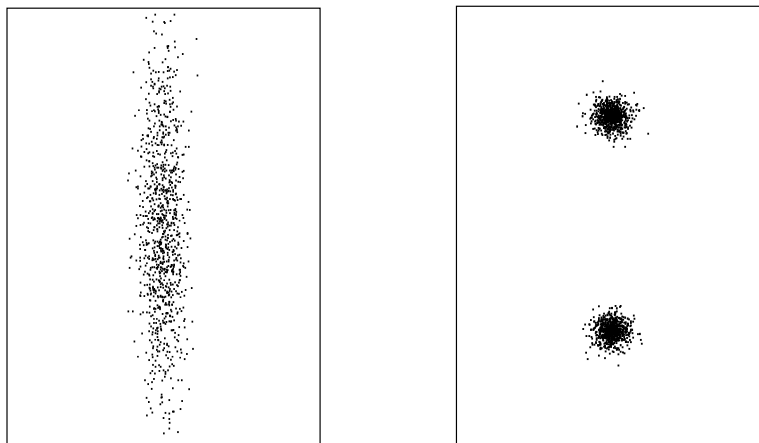


Figura 4.16: Distribució sobre una pantalla dels àtoms d’hidrogen que surten d’un dispositiu d’Stern-Gerlach. La part esquerra correspon a la previsió del model clàssic i la part dreta és el resultat experimental.

Aquest experiment fou realitzat per primer cop l’any 1922 per Stern i Gerlach, i el resultat que obtingueren no concorda amb la nostra previsió: un feix d’àtoms en l’estat $1s$, per exemple, es desdobla en dos feixos que es desvien cap a dalt i cap a baix, respectivament, en la mateixa proporció (fig. 4.16 dreta). El resultat anterior indica que els àtoms d’hidrogen en l’estat $1s$ tenen un moment magnètic no nul i que el component z d’aquest pot prendre dos valors, un de positiu i un de negatiu. Com que el moment angular orbital s’anul·la en aquest estat, l’evidència d’aquest moment magnètic suggereix l’existència d’un nou tipus de moment angular, que anomenarem *moment angular d’spin* (\vec{S}) o, de forma abreujada, *spin*. El desdoblament en dos del feix indica que aquest moment angular no compleix les mateixes prescripcions que es dedueixen per al moment angular orbital (secció 3.10), i suggereix un valor d’ $1/2$ per al nombre quàntic (s) associat al quadrat del seu mòdul. El nombre quàntic associat al seu component z (m_s) podria, llavors, prendre els valors $s, s-1, \dots -s$, és a dir, $m_s = 1/2, -1/2$, en concordància amb el desdoblament observat. Analitzant els resultats de l’experiment per a altres estats dels àtoms d’hidrogen, així com experiments de diferent naturalesa (per exemple, els espectres atòmics), es corrobora l’existència del nou tipus de moment angular i es conclou que el nombre quàntic s és sempre $1/2$ per a l’electró, independentment del sistema del qual formi part i del seu estat; el mòdul de l’spin és, doncs, una propietat *intrínseca* de l’electró, com ho són la massa o la càrrega. Amb al-

detecció i, per tant, sofriran una alteració important per efecte de la mesura. Una modificació de l’experiment que s’adaptaria a la definició de mesura ideal consistiria a efectuar un forat a la zona de la pantalla sobre la qual impacta un dels feixos; d’aquesta manera, podríem afirmar que els àtoms que travessen la pantalla pel forat tenen un valor ben definit d’ L_z , d’acord amb l’enunciat del quart postulat.

tres partícules succeeix el mateix: cada tipus de partícula té un valor del nombre quàntic s característic (el seu “spin”), que pot ser enter o semisenar. El protó i el neutró, per exemple, tenen un spin $1/2$, el fotó té un spin 1 i el gravitó (partícula que es postula com a transmissora de la interacció gravitatòria) té un spin 2 .

Com ja s'ha esmentat a la introducció d'aquest capítol, hem considerat els nuclis com a partícules puntuals sense estructura interna, i, d'acord amb això, els assignarem un nombre quàntic d'espín que designarem amb la lletra I . En realitat, aquest és el nombre quàntic associat al mòdul del moment angular total del nucli (\vec{I}), que serà la suma dels moments angulars orbitals i d'espín dels protons i neutrons que els constitueixen (els quals estan alhora formats per *quarks*!). Aquest valor no és intrínsec del nucli, ja que es refereix al seu estat fonamental i cada estat intern del nucli tindrà un valor del nombre quàntic I . Malgrat això, com que les energies que es bescanvien en els processos químics no permeten excitar els nuclis atòmics, podem tractar el valor d' I per a l'estat fonamental de cada nucli com si fos una propietat intrínseca. Per a un mateix element, l'espín nuclear pot variar d'un isòtop a un altre; així, els nuclis ^1H (protó), ^{13}C i ^{15}N tenen un spin $1/2$, el ^2H (deuteri) i el ^{14}N tenen un spin 1 , el ^{35}Cl i el ^{37}Cl tenen un spin $3/2$, etc. Els nuclis amb un nombre parell de protons i de neutrons tenen $I = 0$ al seu estat fonamental; per exemple, el ^{12}C , el ^{16}O i el ^{32}S .

La relació entre el moment angular d'espín d'una partícula i el moment magnètic corresponent es pot determinar a partir de les desviacions observades en experiments del tipus Stern-Gerlach (entre d'altres procediments). Per a l'electró, resulta ser

$$\vec{\mu}_S = -g_e \frac{e}{2m_e} \vec{S}, \quad (4.14)$$

on g_e , *factor g* de l'electró, pren el valor

$$g_e = 2,0023193043622(15).$$

L'eq. (4.14) i el valor del factor g_e es poden deduir en el context de l'*electrodinàmica quàntica*, formulació relativista de la teoria quàntica que descriu les partícules carregades elèctricament i el camp electromagnètic que transmet la interacció entre elles. La precisió assolida en el càlcul teòric del factor g_e i l'excel·lent concordància del valor resultant amb els obtinguts mitjançant sofisticades mesures experimentals fan de l'electrodinàmica quàntica la teoria física comprovada amb major exactitud.

La relació entre els moments magnètic i angular d'espín d'un nucli es sol expressar en la forma

$$\vec{\mu}_I = g_N \frac{e}{2m_p} \vec{I}, \quad (4.15)$$

on m_p és la massa del protó i g_N , *factor g nuclear*, depèn del nucli considerat. Aquest factor, que pot ser positiu o negatiu, s'ha de determinar experimentalment, ja que les teories sobre l'estructura del nucli no estan prou desenvolupades per permetre calcular-lo. El seu valor absolut sol ser de l'ordre de les unitats. El fet que els moments magnètics (4.14) i (4.15) siguin, respectivament, inversament proporcionals a les masses de l'electró i del protó fa que els nuclears siguin molt

més petits que els elèctrics, cosa que ens ha permès prescindir del primer en la discussió que hem presentat de l'experiment d'Stern-Gerlach.

Com ja s'ha anticipat en la nota a peu de la pàgina 39, la raó per la qual l'spin no fou descobert fins a aquest segle és que no sol manifestar-se en els cossos de dimensions macroscòpiques, ja que els moments angulars d'spin de les partícules que els constitueixen se solen agrupar en parells amb direccions oposades, donant una resultant nul·la (vegeu el capítol 6). Hi ha, però, excepcions notables —com ara els materials ferromagnètics— on els efectes de l'spin juguen un paper crucial en les propietats magnètiques macroscòpiques.

4.3.1 Operadors d'spin

Com que el vector spin és un observable sense anàleg clàssic, els operadors associats als seus components cartesianes no podran deduir-se mitjançant les regles d'assignació d'operadors introduïdes al segon postulat, i haurem d'aplicar l'enginy per trobar uns operadors que tinguin funcions i valors propis que reflecteixin els fets experimentals que ens han portat a postular el nou observable. Ja hem indicat que aquest té molt en comú amb el moment angular orbital, fet que justifica que l'haguem anomenat “moment angular d'spin”; però l'observació que el nombre quàntic associat al seu mòdul pugui prendre valors no enters indica que existeixen diferències en els espectres d'un i altre observable.

A la secció 3.10 hem vist que els components cartesianes del moment angular orbital compleixen les relacions de commutació (3.70) a (3.72)

$$[\widehat{L}_x, \widehat{L}_y] = i\hbar\widehat{L}_z; \quad [\widehat{L}_y, \widehat{L}_z] = i\hbar\widehat{L}_x; \quad [\widehat{L}_z, \widehat{L}_x] = i\hbar\widehat{L}_y. \quad (4.16)$$

A partir d'aquestes relacions de commutació hem deduït la compatibilitat entre qualsevol dels components del moment angular orbital i L^2 (eqs. 3.73 i 3.74). A continuació, veurem que, partint únicament de les relacions de commutació (4.16), es pot deduir que els valors propis de l'operador \widehat{L}^2 són de la forma $l(l+1)\hbar^2$ amb $l = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots$ i els d' \widehat{L}_z són $m\hbar$ amb $m = l, l-1, \dots, -l$. Aquests resultats difereixen en un aspecte important respecte dels que hem obtingut a la secció 3.10: la seqüència de valors permesos per al nombre quàntic l no apareix restringida als nombres enters positius (0, 1, 2, ...) (eq. 3.86), sinó que inclou també valors semisenars ($\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$), que és precisament el que necessitem per poder descriure l'spin. Això indica que la limitació d' l a valors enters és conseqüència de la forma particular dels operadors moment angular *orbital* (eqs. 3.67 a 3.69) i que una redefinició del moment angular com un observable vectorial els components cartesianes del qual compleixen les regles de commutació (4.16) donarà cabuda tant al moment angular orbital (en què l estarà restringit a valors enters) com al d'spin (en què l pren un valor fix que pot ser enter o semisenar).

Utilitzarem la lletra \vec{J} per referir-nos a un moment angular en general, que podrà ser tant orbital com d'spin, o una combinació d'ambdós. Les relacions de

commutació que el defineixen seran, doncs,

$$\boxed{[\widehat{J}_x, \widehat{J}_y] = i\hbar\widehat{J}_z; \quad [\widehat{J}_y, \widehat{J}_z] = i\hbar\widehat{J}_x; \quad [\widehat{J}_z, \widehat{J}_x] = i\hbar\widehat{J}_y} \quad (4.17)$$

i, seguint els mateixos passos que ens han permès deduir les eqs. (3.73) i (3.74), es demostra que qualsevol dels seus components cartesianes és compatible amb l'operador:

$$\widehat{J}^2 \equiv \widehat{J}_x^2 + \widehat{J}_y^2 + \widehat{J}_z^2,$$

és a dir,

$$[\widehat{J}_x, \widehat{J}^2] = [\widehat{J}_y, \widehat{J}^2] = [\widehat{J}_z, \widehat{J}^2] = 0. \quad (4.18)$$

Per deduir la forma dels espectres de \widehat{J}^2 i \widehat{J}_z convé definir dos nous operadors

$$\boxed{\widehat{J}_+ \equiv \widehat{J}_x + i\widehat{J}_y} \quad (4.19)$$

$$\boxed{\widehat{J}_- \equiv \widehat{J}_x - i\widehat{J}_y} \quad (4.20)$$

que, per motius que aviat es veuran, es coneixen com a *operadors escala ascendent* (\widehat{J}_+) i *descendent* (\widehat{J}_-).

⊛ Suposem que Φ és una funció normalitzada pròpia de \widehat{J}^2 i de \widehat{J}_z :

$$\widehat{J}^2\Phi = b\Phi$$

$$\widehat{J}_z\Phi = c\Phi.$$

Anem a comprovar que $\widehat{J}_+\Phi$ i $\widehat{J}_-\Phi$ són també funcions pròpies de \widehat{J}^2 i de \widehat{J}_z . Comencem amb aquest darrer operador: per veure si es compleix

$$\widehat{J}_z(\widehat{J}_+\Phi) \stackrel{?}{=} \text{ct}(\widehat{J}_+\Phi),$$

calcularem el producte

$$\widehat{J}_z\widehat{J}_+ = \widehat{J}_z(\widehat{J}_x + i\widehat{J}_y) = \widehat{J}_z\widehat{J}_x + i\widehat{J}_z\widehat{J}_y.$$

Els productes $\widehat{J}_z\widehat{J}_x$ i $\widehat{J}_z\widehat{J}_y$ es poden invertir emprant les relacions de commutació (4.17):

$$\begin{aligned} \widehat{J}_z\widehat{J}_+ &= \widehat{J}_x\widehat{J}_z + i\hbar\widehat{J}_y + i(\widehat{J}_y\widehat{J}_z - i\hbar\widehat{J}_x) \\ &= (\widehat{J}_x + i\widehat{J}_y)\widehat{J}_z + \hbar(\widehat{J}_x + i\widehat{J}_y) = \widehat{J}_+(\widehat{J}_z + \hbar) \end{aligned}$$

i, aplicant ambdós membres d'aquesta equació a la funció Φ , s'obté l'equació de valors propis buscada:

$$\widehat{J}_z(\widehat{J}_+\Phi) = \widehat{J}_+(\widehat{J}_z + \hbar)\Phi = (b + \hbar)(\widehat{J}_+\Phi). \quad (4.21)$$

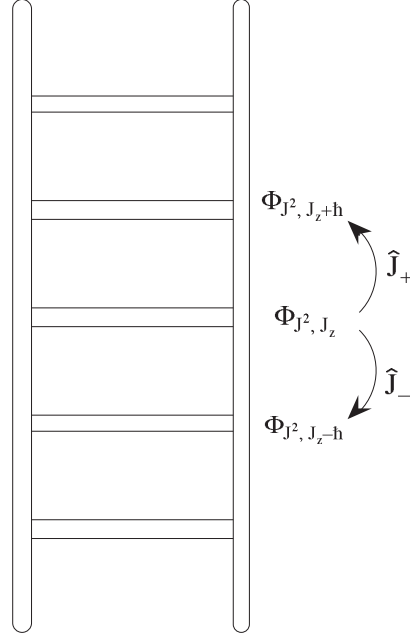


Figura 4.17: Efecte dels operadors escala sobre les funcions pròpies de \widehat{J}^2 i \widehat{J}_z .

De forma anàloga, es comprova que $\widehat{J}_-\Phi$ és també una funció pròpia de \widehat{J}_z :

$$\widehat{J}_z(\widehat{J}_-\Phi) = (b - \hbar)(\widehat{J}_-\Phi). \quad (4.22)$$

Els valors propis de $\widehat{J}_+\Phi$ i de $\widehat{J}_-\Phi$, $b + \hbar$ i $b - \hbar$, són \hbar superiors i inferiors respectivament al valor propi de Φ ; és a dir, l'operador \widehat{J}_+ transforma cada funció pròpia de \widehat{J}_z en una altra el valor propi de la qual és un graó (d'alçada \hbar) superior, i \widehat{J}_- la transforma en una el valor propi de la qual és un graó inferior (fig. 4.17), fet que explica la denominació d'aquests operadors.

Per comprovar que les funcions $\widehat{J}_\pm\Phi$ són també pròpies de \widehat{J}^2 procedirem de forma similar: començarem calculant el commutador $[\widehat{J}^2, \widehat{J}_\pm]$ per poder invertir el producte $\widehat{J}^2\widehat{J}_\pm$:

$$[\widehat{J}^2, \widehat{J}_\pm] = [\widehat{J}^2, \widehat{J}_x] \pm i [\widehat{J}^2, \widehat{J}_y] = 0,$$

on hem utilitzat les eqs. (4.18). Tenint en compte aquest resultat, podem escriure

$$\widehat{J}^2(\widehat{J}_\pm\Phi) = \widehat{J}_\pm(\widehat{J}^2\Phi) = c(\widehat{J}_\pm\Phi),$$

de manera que les funcions $\widehat{J}_\pm\Phi$ són pròpies de \widehat{J}^2 amb el mateix valor propi que Φ .

Només ens falta obtenir b i c . Per a això calcularem el producte $\widehat{J}_+\widehat{J}_-$ amb l'ajut de les relacions (4.17):

$$\begin{aligned}\widehat{J}_+\widehat{J}_- &= (\widehat{J}_x + i\widehat{J}_y)(\widehat{J}_x - i\widehat{J}_y) = \widehat{J}_x^2 + \widehat{J}_y^2 + i(\widehat{J}_y\widehat{J}_x - \widehat{J}_x\widehat{J}_y) \\ &= \widehat{J}_x^2 + \widehat{J}_y^2 + \hbar\widehat{J}_z = \widehat{J}^2 - \widehat{J}_z(\widehat{J}_z - \hbar).\end{aligned}$$

Anàlogament, s'obté:

$$\widehat{J}_-\widehat{J}_+ = \widehat{J}^2 - \widehat{J}_z(\widehat{J}_z + \hbar).$$

El valor esperat d'aquests operadors en l'estat Φ serà:

$$\langle \Phi | \widehat{J}_+\widehat{J}_-\Phi \rangle = \langle \Phi | \widehat{J}^2\Phi \rangle - \langle \Phi | \widehat{J}_z(\widehat{J}_z + \hbar)\Phi \rangle = c - b(b - \hbar) \quad (4.23)$$

$$\langle \Phi | \widehat{J}_-\widehat{J}_+\Phi \rangle = c - b(b + \hbar). \quad (4.24)$$

Com que \widehat{J}_x i \widehat{J}_y són operadors hermítics, es poden passar del segon membre d'un producte escalar al primer; en canvi, el nombre imaginari i haurà de conjuguar-se (canviar de signe) per efectuar aquest pas (exercici 4.14), de manera que

$$\begin{aligned}\langle \Phi | \widehat{J}_+\widehat{J}_-\Phi \rangle &= \langle \Phi | (\widehat{J}_x + i\widehat{J}_y)\widehat{J}_-\Phi \rangle = \langle (\widehat{J}_x - i\widehat{J}_y)\Phi | \widehat{J}_-\Phi \rangle \\ &= \langle \widehat{J}_-\Phi | \widehat{J}_-\Phi \rangle = \|\widehat{J}_-\Phi\|^2 \geq 0.\end{aligned} \quad (4.25)$$

Anàlogament,

$$\langle \Phi | \widehat{J}_-\widehat{J}_+\Phi \rangle = \langle \widehat{J}_+\Phi | \widehat{J}_+\Phi \rangle = \|\widehat{J}_+\Phi\|^2 \geq 0. \quad (4.26)$$

Comparant aquests dos darrers resultats amb les eqs. (4.23) i (4.24), veiem que

$$\begin{aligned}c - b(b - \hbar) &\geq 0 \\ c - b(b + \hbar) &\geq 0,\end{aligned}$$

i sumant aquestes dues relacions obtenim

$$c \geq b^2,$$

és a dir,

$$c \geq 0 \quad \text{i} \quad c \geq b \geq -c.$$

Donat un valor de c , hauran d'existir, doncs, uns valors màxim (b_{max}) i mínim (b_{min}) per a b . Això sembla estar en contradicció amb el fet que els operadors escala permetin anar obtenint funcions pròpies de \widehat{J}_z amb valors propis cada cop majors o menors (eqs. 4.21 i 4.22) i, de fet, l'única forma de compaginar

ambdós resultats és que la diferència entre b_{max} i b_{min} sigui un múltiple enter de l'alçada del graó:

$$b_{max} - b_{min} = n\hbar \quad \text{amb } n = 0, 1, 2, 3 \dots \quad (4.27)$$

i que siguin idènticament nul·les les funcions resultants d'aplicar \widehat{J}_+ a la funció pròpia amb valor propi b_{max} i \widehat{J}_- a la funció pròpia amb valor propi b_{min} :

$$\widehat{J}_+ \Phi_{b_{max}} = 0 \quad \text{i} \quad \widehat{J}_- \Phi_{b_{min}} = 0. \quad (4.28)$$

Substituint b_{max} en (4.24) i tenint en compte (4.26) i (4.28),

$$\begin{aligned} c - b_{max}(b_{max} + \hbar) &= \left\| \widehat{J}_+ \Phi_{b_{max}} \right\|^2 = 0 \\ c &= b_{max}^2 + \hbar b_{max}. \end{aligned} \quad (4.29)$$

Anàlogament, substituint b_{min} en (4.23) i tenint en compte (4.25) i (4.28),

$$\begin{aligned} c - b_{min}(b_{min} - \hbar) &= \left\| \widehat{J}_- \Phi_{b_{min}} \right\|^2 = 0 \\ c &= b_{min}^2 - \hbar b_{min}. \end{aligned}$$

Si igualem aquestes dues expressions de c , obtenim una equació de segon grau en b_{min} :

$$b_{min}^2 - \hbar b_{min} - (b_{max}^2 + \hbar b_{max}) = 0$$

amb les solucions següents:

$$b_{min} = \frac{\hbar \pm \sqrt{\hbar^2 + 4(b_{max}^2 + \hbar b_{max})}}{2} = \frac{\hbar \pm (2b_{max} + \hbar)}{2}.$$

La primera solució ($b_{max} + \hbar$) no té sentit físic, donada la definició de b_{max} , de manera que

$$b_{min} = -b_{max}.$$

Substituint aquest resultat en (4.27), obtenim

$$\begin{aligned} 2b_{max} &= n\hbar \quad \text{amb } n = 0, 1, 2, 3 \dots \\ b_{max} &= \frac{n}{2}\hbar = j\hbar \quad \text{amb } j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2} \dots \end{aligned}$$

i, substituint b_{max} en (4.29),

$$c = (j\hbar)^2 + \hbar(j\hbar) = j(j+1)\hbar^2 \quad \text{amb } j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2} \dots$$

Els valors que pot prendre b per a un valor determinat de c (o de j) es dedueixen immediatament de les eqs. (4.21), (4.22) i (4.27):

$$b = b_{max}, b_{max} - 1, \dots - b_{max} = j\hbar, j\hbar - 1, \dots - j\hbar = m_j\hbar$$

amb

$$m_j = j, j - 1, \dots - j.$$

En resum,

$$\widehat{J}^2 \Phi_{j,m_j} = j(j+1)\hbar^2 \Phi_{j,m_j} \quad \text{amb } j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots \quad (4.30)$$

$$\widehat{J}_z \Phi_{j,m_j} = m_j \hbar \Phi_{j,m_j} \quad \text{amb } m_j = j, j-1, \dots, -j. \quad (4.31)$$

En el cas que el moment angular sigui de tipus orbital en nombre quàntic j només prendrà valors enters, i quan es tracti d'un moment angular d'spin aquest nombre prendrà un únic valor, que podrà ser enter o semisenar.

Quan s'apliquen els operadors escala sobre les funcions normalitzades Φ_{j,m_j} s'obtenen funcions amb norma diferent d'1 (eqs. 4.23 a 4.26):

$$\begin{aligned} \left\| \widehat{J}_{\pm} \Phi_{j,m_j} \right\|^2 &= c - b(b \pm \hbar) = j(j+1)\hbar^2 - m_j \hbar (m_j \hbar \pm \hbar) \\ &= \hbar^2 [j(j+1) - m_j(m_j \pm 1)] \end{aligned}$$

i, com que $\widehat{J}_{\pm} \Phi_{j,m_j}$ són funcions pròpies de \widehat{J}_z amb valors propis $(m_j \pm 1)\hbar$, es podran expressar com a producte de la seva norma per la funció pròpia normalitzada $\Phi_{j,m_j \pm 1}$.¹³

$$\widehat{J}_{\pm} \Phi_{j,m_j} = \hbar \sqrt{j(j+1) - m_j(m_j \pm 1)} \Phi_{j,m_j \pm 1} \quad (4.32)$$

Exercici 4.14

Comproveu, a partir de les equacions (2.10) i (2.14), que

$$\langle \Psi | \lambda \Phi \rangle = \langle \lambda^* \Psi | \Phi \rangle$$

per a qualsevol parell de funcions $\{\Psi, \Phi\}$ d'un espai de Hilbert i qualsevol constant complexa λ .

Aplicant els resultats (4.30) i (4.31) al cas de l'spin electrònic \vec{S} , el nombre quàntic s del qual pren el valor $1/2$, veiem que ha d'haver-hi dues funcions d'spin pròpies d' \widehat{S}^2 i \widehat{S}_z amb valors $\pm 1/2$ per a m_s . Com que el valor d' s és fix, n'hi haurà prou amb indicar el d' m_s per identificar-les:

$$\widehat{S}^2 g_{m_s} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \hbar^2 g_{m_s} = \frac{3}{4} \hbar^2 g_{m_s} \quad (4.33)$$

¹³Això és necessàriament cert si només hi ha una única funció pròpia amb nombres quàntics j i $m_j \pm 1$. En realitat, pot haver-hi diferents funcions amb els mateixos valors per a aquests nombres quàntics que difereixin en els valors d'altres observables, però, en tal cas, el raonament continua sent vàlid si ens cenyim a un subespai amb valors fixos de tots els observables excepte J_z . D'altra banda, en l'eq. (4.32) hi ha una fase indeterminada a la qual, per conveni, hem assignat el valor 1. Adoptant aquest conveni, l'expressió que en resulta per als harmònics esfèrics (que es poden obtenir integrant l'equació diferencial $\widehat{L}_+ Y_{j,j}(\theta, \varphi) = 0$ i aplicant a cada solució $Y_{j,j}(\theta, \varphi)$ successivament l'operador \widehat{L}_-) difereix de l'eq. (3.85) en un factor $(-i)^{m+|m|}$.

$$\widehat{S}_z g_{m_s} = m_s \hbar g_{m_s}, \quad \text{amb } m_s = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}. \quad (4.34)$$

Les funcions d'spin normalitzades $g_{1/2}$ i $g_{-1/2}$ es solen designar mitjançant les lletres α i β , respectivament:

$$\left. \begin{aligned} \widehat{S}_z \alpha &= \frac{1}{2} \hbar \alpha \\ \widehat{S}_z \beta &= -\frac{1}{2} \hbar \beta \end{aligned} \right\}. \quad (4.35)$$

Aquestes dues funcions són ortogonals, ja que tenen diferent valor propi per a l'operador hermític \widehat{S}_z , i les suposarem normalitzades:

$$\langle \alpha | \beta \rangle = 0 \quad (4.36)$$

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1. \quad (4.37)$$

L'existència de només dues funcions d'spin independents entre si indica que l'espai de Hilbert format per les funcions d'spin electròniques és de dimensió 2, i les funcions α i β en constituïran una base ortonormal. Qualsevol altra funció d'spin serà, doncs, una combinació lineal de α i de β , i l'efecte sobre ella dels operadors \widehat{S}^2 i \widehat{S}_z s'obté a partir de les equacions (4.33) i (4.34) o (4.35). Aquestes equacions defineixen, doncs, completament aquells operadors. D'altra banda, l'efecte dels operadors \widehat{S}_x i \widehat{S}_y s'obté expressant-los en funció dels operadors escala (4.19) i (4.20) i utilitzant l'equació (4.32). Per calcular el producte escalar entre qualssevol funcions d'spin les expressarem en la base $\{\alpha, \beta\}$ i utilitzarem les equacions (4.36) i (4.37).

En alguns textos elementals s'interpreta l'spin com un moment angular associat al gir de l'electró sobre si mateix (d'aquí procedeix el nom *spin*, gir en anglès), suposició que condueix a un model atòmic similar al model planetari: cada electró tindria un moviment de rotació sobre un eix intern i un altre al voltant del nucli, els moments angulars dels quals serien el d'spin i l'orbital, respectivament. Aquesta imatge pot ser útil en una aproximació elemental al problema, però és falsa: si l'spin estigués associat a algun moment de gir, tindria un anàleg clàssic i podríem obtenir els operadors corresponents a partir de les equacions clàssiques del moment angular. Tal com s'ha vist a la secció 3.10, això conduiria necessàriament a nombres quàntics s enters i a nombres senars de valors del component S_z , de manera que no es podrien explicar els resultats de l'experiment d'Stern-Gerlach.

4.3.2 Spinorbitals

L'experiment d'Stern-Gerlach posa de manifest que els orbitals hidrogenoides no són les autèntiques funcions d'ona dels estats estacionaris dels àtoms hidrogenoides, ja que no descriuen *completament* els estats interns de l'àtom, tal com exigeix el primer postulat. En efecte, l'experiment indica que hi ha “dos tipus” d'estats 1s: els àtoms que estan en un d'ells es desvien cap amunt i els que estan en l'altre ho fan cap avall. Tots mantenen la mateixa energia, E_1 , (podem comprovar-ho constatant l'absència d'emissió espontània) i els mateixos valors d' L^2 i L_z ; de fet, totes les seves propietats són iguals a excepció d' S_z (i propietats que siguin funció

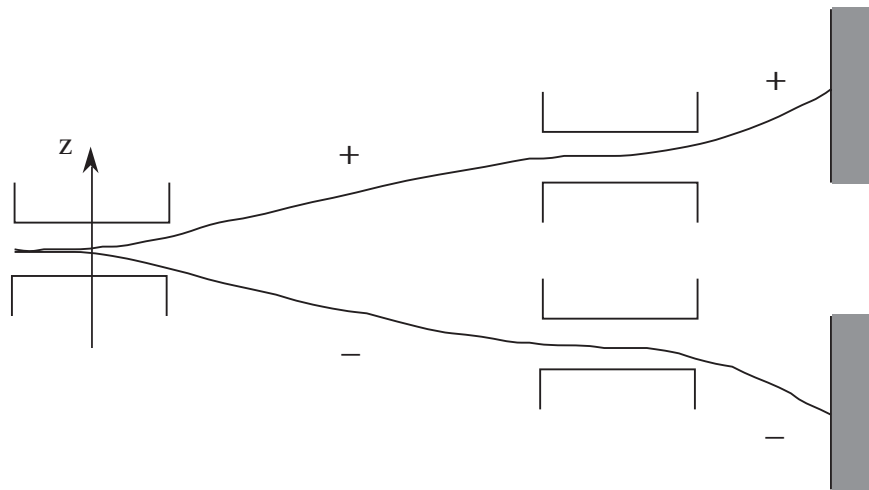


Figura 4.18: Dispositius d’Stern-Gerlach consecutius per comprovar que els dos feixos que surten del primer tenen un component z del moment angular d’espín diferent.

d’ S_z), que pren un valor positiu per a uns i un de negatiu per als altres, tal com es corrobora fent-los passar per nous dispositius d’Stern-Gerlach anàlegs al primer (fig. 4.18). És, doncs, necessari afegir a l’orbital ϕ_{1s} la informació pertinent sobre el valor del component s_z per obtenir la funció d’ona completa del sistema. Això no pot fer-se modificant la funció $\phi_{1s}(x, y, z)$, ja que afectaria propietats diferents de l’espín (com ara la densitat de probabilitat). L’existència de l’espín obliga, doncs, a introduir una nova variable en la funció d’ona, la *coordenada d’espín* $\omega \equiv m_s$, que només pot prendre els valors $\pm 1/2$. El hamiltonià (4.1), que només inclou termes amb anàleg clàssic, no depèn de la variable d’espín, per la qual cosa podem multiplicar les funcions pròpies $\phi_{n,l,m}(x, y, z)$ per qualsevol funció de la coordenada d’espín sense que deixin de ser pròpies d’ \hat{H} ni variïn els seus valors propis:

$$\begin{aligned} \hat{H} \phi_{n,l,m}(x, y, z)g(\omega) &= g(\omega) \hat{H} \phi_{n,l,m}(x, y, z) \\ &= E_n \phi_{n,l,m}(x, y, z)g(\omega). \end{aligned} \tag{4.38}$$

Això afectarà la degeneració de cada valor propi E_n (eq. 4.9), que quedarà duplicada:

$$d_n = 2n^2.$$

Les funcions (reals o complexes) de les coordenades de posició i d’espín d’un electró s’anomenen *spinorbitals*, i es designaran mitjançant la notació $\psi(x, y, z, \omega)$. D’acord amb el teorema 7 (pàg. 130), el conjunt format pels productes d’orbitals hidrogenoides $\{\phi_{n,l,m}(x, y, z)\}$ per les funcions d’espín $\{\alpha(\omega), \beta(\omega)\}$ constituirà una base ortonormal de l’espai de Hilbert al qual pertanyen els spinorbitals. Com que

aquests productes

$$\psi_{n,l,m,m_s}(x,y,z,\omega) = \phi_{n,l,m}(x,y,z)g_{m_s}(\omega) \quad (4.39)$$

descriuen estats estacionaris dels àtoms hidrogenoides (eq. 4.38) els anomenarem *spinorbitals hidrogenoides*. El quadrat del seu mòdul $|\psi(x,y,z,\omega)|^2$ representarà una densitat de probabilitat de trobar l'electró en un punt de l'espai (x,y,z) amb un valor determinat de la seva coordenada d'spin ω .

⇒ Encara que no sigui estrictament necessari, podem escriure expressions explícites per a les funcions d'spin. En la base $\{\alpha, \beta\}$ les funcions $\alpha(\omega)$ i $\beta(\omega)$ tindran coeficients (1,0) i (0,1), respectivament, i es podran representar mitjançant deltes de Kronecker:

$$\alpha(\omega) = \delta_{\omega,1/2} \quad (4.40)$$

$$\beta(\omega) = \delta_{\omega,-1/2}. \quad (4.41)$$

Un producte escalar entre funcions d'spin serà un sumatori sobre els dos valors que pot prendre la variable d'spin:

$$\begin{aligned} \langle g|g' \rangle &= \sum_{\omega=-1/2}^{1/2} g(\omega) g'(\omega) \\ &= g(-1/2) g'(-1/2) + g(1/2) g'(1/2). \end{aligned} \quad (4.42)$$

A partir de les eqs. (4.40) a (4.42) es comprova fàcilment l'ortonormalitat de les funcions α i β (eqs. (4.36) i (4.37)):

$$\langle \alpha|\alpha \rangle = (\delta_{-1/2,1/2})^2 + (\delta_{1/2,1/2})^2 = 0 + 1 = 1,$$

$$\langle \beta|\beta \rangle = (\delta_{-1/2,-1/2})^2 + (\delta_{1/2,-1/2})^2 = 1 + 0 = 1,$$

$$\langle \alpha|\beta \rangle = \delta_{-1/2,1/2}\delta_{-1/2,-1/2} + \delta_{1/2,1/2}\delta_{1/2,-1/2} = (0 \times 1) + (1 \times 0) = 0.$$

A fi i efecte de poder agrupar les integrals sobre coordenades d'espai i d'spin sota un mateix símbol, s'acostuma a expressar els productes escalars entre funcions d'spin com si fossin integrals sobre una variable d'spin contínua:

$$\langle g|g' \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} g(\omega) g'(\omega) d\omega, \quad (4.43)$$

equació que ha d'interpretar-se com una manera alternativa d'expressar l'eq. (4.42). Llavors, el producte escalar entre dos spinorbitals s'expressa com una integral quàdruple (que, en realitat, representa una integral triple respecte d' x, y i z i un sumatori respecte de ω):

$$\begin{aligned} \langle \phi g|\phi' g' \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(x,y,z,\omega) \phi'(x,y,z,\omega) dx dy dz \int_{-\infty}^{\infty} g(\omega) g'(\omega) d\omega \\ &= \langle \phi|\phi' \rangle \langle g|g' \rangle \end{aligned} \quad (4.44)$$

o, de manera més general,

$$\langle \psi | \psi' \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, y, z, \omega) \psi'(x, y, z, \omega) dx dy dz d\omega \quad (4.45)$$

Si les funcions ϕ i g estan normalitzades també ho estarà l'spinorbital ϕg :

$$\langle \phi g | \phi g \rangle = \langle \phi | \phi \rangle \langle g | g \rangle = 1.$$

Observem que el valor esperat de qualsevol observable A que no depengui de l'spin electrònic, en un estat descrit per l'spinorbital $\psi = \phi g$, és el mateix que el que s'obtidria si no s'hagués introduït la part d'spin en la funció d'ona:

$$\begin{aligned} \langle \psi | \hat{A} \psi \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(x, y, z, \omega) \hat{A} \phi(x, y, z, \omega) dx dy dz \int_{-\infty}^{\infty} g(\omega) g(\omega) d\omega \\ &= \langle \phi | \hat{A} \phi \rangle. \end{aligned} \quad (4.46)$$

Més endavant emprarem una notació abreujada \vec{w} per designar les quatre coordenades (x, y, z, ω) :

$$\langle \psi | \psi' \rangle = \int_{\mathcal{R}^4} \psi^*(\vec{w}) \psi'(\vec{w}) d\vec{w}. \quad (4.47)$$

S'ha de tenir en compte que el significat de la notació bracket depèn del nombre de variables de les funcions que apareixen en el producte (si són spinorbitals representaran una integral quàdruple, si són orbitals es tractarà d'una integral triple, etc.), de la mateixa manera que si fossin funcions d'una partícula unidimensional representaria una integral senzilla o si es tractés de funcions d'una partícula bidimensional implicaria integrals dobles. És, doncs, convenient mantenir una notació diferenciada i coherent per als orbitals i els spinorbitals. En aquest text utilitzarem sempre la lletra ϕ , i més endavant també la χ , per designar els orbitals, i la lletra ψ per als spinorbitals. Per als sistemes polieletrònics, emprarem les lletres majúscules Ψ o Φ per designar les funcions d'ona totals del sistema, que dependran de les coordenades d'espai i d'spin de tots els electrons del sistema.

Encara que fins ara sempre hem emprat operadors hamiltonians obtinguts a partir de l'expressió clàssica de l'energia total i, en conseqüència, independents de l'spin, un tractament quànticorelativista mostra que el hamiltonià d'un àtom hidrogenoide conté termes addicionals que depenen del moment angular d'spin de l'electró, com veurem en l'apartat 6.5.18. Per exemple, la interacció entre els moments magnètics associats al moment angular orbital de l'electró i el seu spin implica l'existència d'un terme al hamiltonià que depèn de la magnitud i l'orientació relativa d'aquells vectors: el terme d'*interacció spin-òrbita*. Aquest terme es pot expressar com a producte d'una funció de la distància electró-nucli per l'operador $\widehat{L} \cdot \widehat{S}$ ([Moss] cap. 9):

$$\widehat{H}_{SO} = \xi(r) \widehat{L} \cdot \widehat{S}. \quad (4.48)$$

D'altra banda, si el nucli té un spin no nul, tindrà també un moment magnètic que interaccionarà amb l'electrònic, i donarà lloc a un nou terme al hamiltonià: el d'*interacció hiperfina*.

Tant l'existència de l'spin com la forma dels termes del hamiltonià que en depenen sorgeixen de forma natural a les formulacions més avançades de la teoria quàntica: la *mecànica quàntica relativista* (que incorpora els principis de la relativitat restringida al formalisme quàntic) i l'*electrodinàmica quàntica* (que inclou, a més, el tractament quàntic del camp electromagnètic). En la mecànica quàntica no relativista, però, s'ha de postular l'existència de l'spin, fet que ens obligarà a revisar l'enunciat dels dos primers postulats.

La correcció de les energies d'un àtom d'hidrogen deguda als termes relativistes del hamiltonià és relativament petita, per la qual cosa podem ometre-la en la major part de les aplicacions. Malgrat tot, la velocitat quadràtica mitjana de l'electró d'un àtom hidrogenoide en l'estat $1s$ augmenta linealment amb el nombre atòmic (exercici 4.12, pàg. 195), de manera que, en els àtoms mitjans i pesats, els electrons interns arriben a velocitats comparables a les de la llum i els efectes relativistes podran ser importants. En els casos en què els efectes relativistes són petits, es pot resoldre l'equació de Schrödinger sense incloure aquests termes i introduir l'efecte d'aquests *a posteriori*, emprant-hi el mètode pertorbacional, que serà introduït al proper capítol (vegeu l'apartat 6.5.18). A l'apartat 6.5.10 veurem que els mètodes de pseudopotencials permeten incloure efectes relativistes per a sistemes amb àtoms mitjans i pesats, tot mantenint un formalisme no relativista basat en la resolució de l'equació de Schrödinger.

4.3.3 Col·lapse en les mesures de l'spin

La mesura de moments angulars emprant dispositius d'Stern-Gerlach proporciona un camp de proves ideal per verificar el postulat del col·lapse i les conseqüències de la incompatibilitat entre observables.

Considerem un feix d'àtoms d'hidrogen en l'estat $1s$ que travessa un dispositiu d'Stern-Gerlach amb un camp magnètic dirigit segons l'eix z i que filtra els àtoms amb $m_s = 1/2$. Si redirigim el feix emergent de l'aparell cap a un altre dispositiu orientat de la mateixa manera, tots els àtoms que arriben al segon aparell es desviaran en la mateixa direcció, ja que han estat preparats en el mateix estat propi d' S_z , $1s\alpha$ (fig. 4.19 a). Intercalem ara entre ambdós aparells un tercer dispositiu amb un camp magnètic orientat segons l'eix x i que filtri els àtoms amb $S_x = \hbar/2$ (fig. 4.19 b). L'spin dels àtoms que emergeixen d'aquest dispositiu estarà descrit per la funció

$$\alpha_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha + \beta),$$

que és pròpia d' \widehat{S}_x amb valor propi $\hbar/2$, com pot comprovar-se expressant \widehat{S}_x en funció d'operadors escala (eqs. 4.19 i 4.20) i utilitzant les eqs. (4.32):

$$\begin{aligned} \widehat{S}_x \alpha_x &= \frac{1}{2} (\widehat{S}_+ + \widehat{S}_-) \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha + \beta) \\ &= \frac{1}{2\sqrt{2}} (0 + \hbar\beta + \hbar\alpha + 0) = \frac{1}{2} \hbar \alpha_x. \end{aligned}$$

Quan aquest feix d'àtoms travessi el segon dels aparells que mesuren S_z , es dividirà en dos feixos amb valors $\pm\hbar/2$ per a aquest observable, ja que

$$P_{\alpha_x}(S_z = \hbar/2) = |\langle \alpha | \alpha_x \rangle|^2 = \frac{1}{2} |\langle \alpha | \alpha + \beta \rangle|^2 = \frac{1}{2} |\langle \alpha | \alpha \rangle + \langle \alpha | \beta \rangle|^2 = \frac{1}{2}.$$

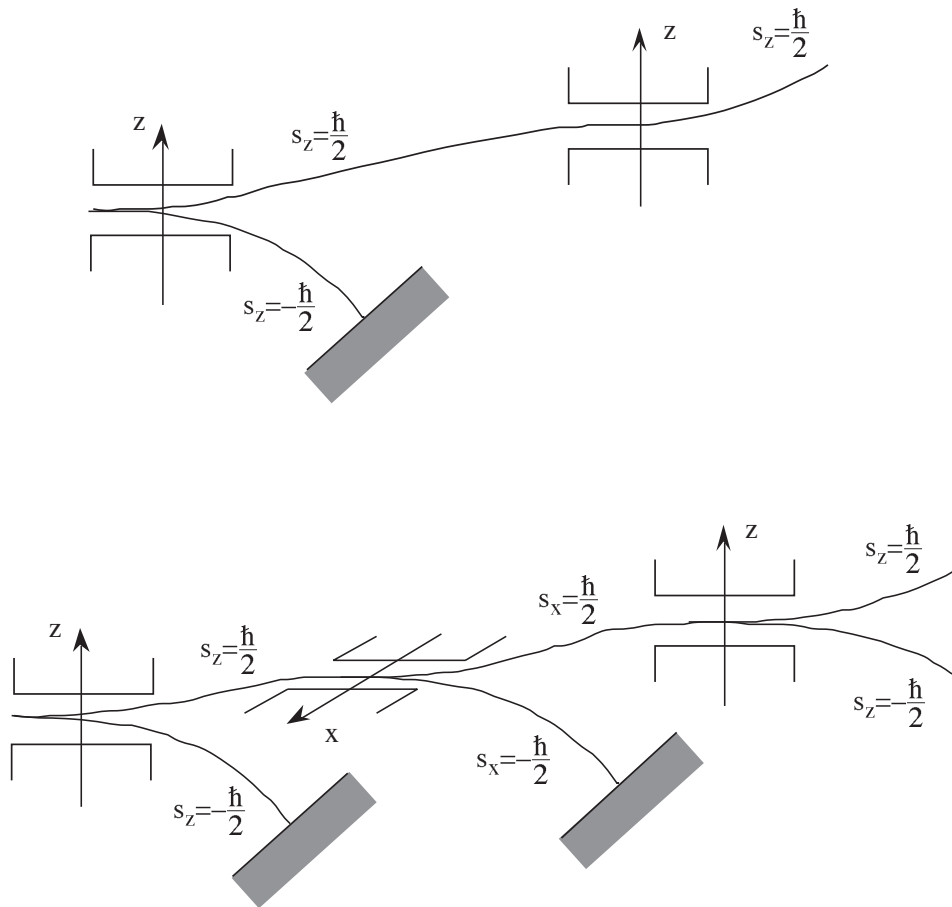


Figura 4.19: Dues mesures consecutives de S_z donen el mateix resultat (a), però si entremig mesurem S_x , es perd la informació sobre S_z obtinguda en la primera mesura (b).

Aquest resultat no deixa de ser curiós: quan només hi havia dos dispositius de mesura d' S_z , el segon detectava únicament àtoms amb $S_z = \hbar/2$, ja que el primer filtrava els àtoms amb aquest valor d' S_z , però en intercalar un filtre que selecciona àtoms amb $S_x = \hbar/2$, l'últim detector registra tant valors positius com negatius d' S_z . Això és una clara evidència que la mesura d' S_x ha alterat l'estat dels àtoms que emergeixen del primer dispositiu; en concret, ha “esborrat” la informació sobre S_z que s'obté en la primera mesura d'aquest observable, d'acord amb el caràcter incompatible de la parella d'observables S_x i S_z (secció 3.7).

4.4 Reformulació dels dos primers postulats

La inclusió de l'spin en la mecànica quàntica exigeix un petit retoc dels enunciats dels dos primers postulats introduïts al capítol 2. En l'enunciat del primer s'haurà d'afegir la coordenada d'spin de cada partícula a les coordenades de posició en el recompte de variables de la funció d'ona:

Correspondència estat - funció d'ona. A cada instant, l'estat d'un sistema queda completament descrit mitjançant una funció d'ona, que és una funció complexa de les coordenades de posició i d'spin de cada partícula del sistema, derivable dues vegades respecte de les coordenades de posició i normalitzada.

En el segon postulat, haurem de completar la definició dels operadors quàntics associats als observables que tenen anàleg clàssic amb la dels que no la tenen. Els únics observables d'aquest tipus que considerarem són el moment angular d'spin i les funcions que en depenen (com ara el moment magnètic d'spin), per la qual cosa n'hi haurà prou amb incloure al postulat la definició dels operadors associats als tres components d'aquest moment angular:

Correspondència observable - operador: continuació. Si un observable és una funció de l'spin de les partícules del sistema, l'operador corresponent s'obté substituint en aquesta funció els components cartesianes del vector moment angular d'spin de cada partícula per tres operadors que han de complir les regles de commutació següents:

$$[\widehat{S}_x, \widehat{S}_y] = i\hbar\widehat{S}_z, \quad [\widehat{S}_y, \widehat{S}_z] = i\hbar\widehat{S}_x, \quad [\widehat{S}_z, \widehat{S}_x] = i\hbar\widehat{S}_y$$

i de tal manera que l'operador $\widehat{S}^2 = \widehat{S}_x^2 + \widehat{S}_y^2 + \widehat{S}_z^2$ tingui, com a únic valor propi, $s(s+1)\hbar^2$, sent s el nombre quàntic d'spin característic de la partícula.

4.5 Bibliografia

[Eisberg] : Eisberg, R. i Resnick, R. *Física cuántica de átomos, moléculas, sólidos, núcleos y partículas*. Mèxic: Limusa, 1983.

[**Moss**] : Moss, R. E. *Advanced Molecular Quantum Mechanics. An Introduction to Relativistic Quantum Mechanics and the Quantum Theory of Radiation.* Londres: Chapman and Hall, 1973.

[**Pauling**] : Pauling, L. i Wilson, E. B. Jr. *Introduction to Quantum Mechanics with Applications to Chemistry.* Nova York: Dover Publications, 1985.

Capítol 5

Mètodes aproximats

Qualsevol sistema polieletrònic està format per tres o més partícules en interacció mútua i no es coneix cap solució analítica de les equacions que determinen la seva dinàmica, ni en el context clàssic ([Symon] §4.1) ni en el quàntic. Per tant, s’ha de recórrer a mètodes numèrics i/o introduir aproximacions per resoldre les equacions de Newton o de Schrödinger corresponents. Els mètodes aproximats que més s’empren en la mecànica quàntica són el variacional i el pertorbacional.

El primer s’usa normalment per aproximar la funció d’ona i l’energia de l’estat fonamental d’un sistema conservatiu. La limitació a l’estat fonamental no suposa un impediment important de la seva aplicabilitat a l’estudi de l’estructura electrònica de la matèria, ja que la major part dels àtoms o molècules que la componen es troben, normalment, als seus estats electrònics fonamentals. D’altra banda, estudiarem variants del mètode variacional que proporcionen aproximacions a estats excitats.

El mètode pertorbacional constitueix una via molt general per refinar un estudi simplificat d’un problema complex o per avaluar el canvi que experimenta un sistema envers accions externes que no l’alterin profundament. En aquest capítol estudiarem la versió del mètode que s’empren per obtenir energies i funcions d’ona aproximades dels estats estacionaris de sistemes conservatius, i en el capítol 7 abordarem l’estudi pertorbacional de l’evolució temporal d’un sistema sotmès a una acció externa que varia amb el temps.

5.1 Mètode variacional

El mètode variacional permet obtenir una aproximació a l’energia i la funció d’ona de l’estat fonamental d’un sistema sense haver de resoldre explícitament l’equació de Schrödinger. Aquest mètode es basa en el teorema variacional, que enunciem a continuació:

Teorema 11 Donats un sistema conservatiu amb hamiltonià \hat{H} i una funció normalitzada Ψ qualsevol de l'espai de Hilbert associat al sistema,¹ la *integral variacional*

$$W \equiv \langle \Psi | \hat{H} \Psi \rangle \quad (5.1)$$

és sempre major o igual que l'energia exacta, E_1 , de l'estat fonamental del sistema:

$$\boxed{\langle \Psi | \hat{H} \Psi \rangle \geq E_1}. \quad (5.2)$$

⇒ Encara que no coneguem les funcions pròpies del hamiltonià, $\{\Phi_1, \Phi_2, \dots\}$,² sabem que formen un conjunt complet (teorema 5, pàg. 58) i que aquest es pot escollir ortonormal (teorema 4, pàg. 48), de manera que la funció arbitrària Ψ es podrà expressar com una combinació lineal d'aquelles:

$$\Psi = \sum_{i \geq 1} c_i \Phi_i$$

amb

$$\hat{H} \Phi_i = E_i \Phi_i, \quad i = 1, 2, \dots$$

Si substituïm aquest desenvolupament en la integral variacional (5.1) obtenim:

$$\begin{aligned} W &= \left\langle \sum_{i \geq 1} c_i \Phi_i \left| \hat{H} \sum_{j \geq 1} c_j \Phi_j \right. \right\rangle = \sum_{i \geq 1} \sum_{j \geq 1} c_i^* c_j \langle \Phi_i | \hat{H} \Phi_j \rangle \\ &= \sum_{i \geq 1} \sum_{j \geq 1} c_i^* c_j E_j \langle \Phi_i | \Phi_j \rangle \end{aligned}$$

i, tenint en compte l'ortonormalitat de la base ($\langle \Phi_i | \Phi_j \rangle = \delta_{ij}$) i que $c_i^* c_i = |c_i|^2$,

$$W = \sum_{i \geq 1} |c_i|^2 E_i. \quad (5.3)$$

Qualsevol estat estacionari ha de tenir una energia superior o igual a la de l'estat fonamental ($E_i \geq E_1 \quad \forall i$), de manera que

$$W \geq \sum_{i \geq 1} |c_i|^2 E_1 = E_1 \sum_{i \geq 1} |c_i|^2 = E_1, \quad (5.4)$$

¹Dit d'una altra manera, la funció Ψ ha de complir les mateixes condicions de contorn que qualsevol funció d'ona del sistema (vegeu el darrer paràgraf de la secció 3.2).

²En aquesta demostració i en la discussió posterior suposarem que l'espectre del hamiltonià és discret, la qual cosa equival a dir que tots els estats estacionaris del sistema són lligats (secció 3.3). No obstant això, es pot prescindir d'aquesta restricció, i el teorema variacional serà de gran utilitat per estudiar sistemes que presentin també estats no lligats, como és el cas dels àtoms i les molècules.

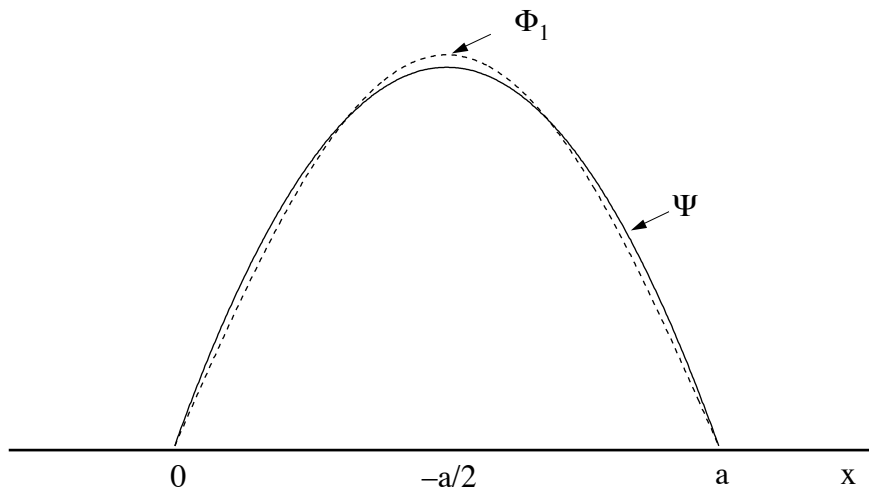


Figura 5.1: Funció de prova variacional (5.5) (línia contínua) i funció exacta (línia discontinua) per a l'estat fonamental de la caixa de potencial.

on hem emprat la condició de normalització de la funció de prova, expressada en funció dels seus coeficients en la base ortonormal $\{\Phi_1, \Phi_2, \dots\}$:

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \sum_{i \geq 1} |c_i|^2 = 1.$$

La funció Ψ es coneix com a *funció de prova variacional*. La integral variacional W no és res més que el valor esperat del hamiltonià en un estat descrit per la funció d'ona Ψ , per la qual cosa la desigualtat (5.2) pot ser també deduïda a partir d'un senzill raonament de caire físic: com que tot mesurament de l'energia ha de donar com a resultat algun valor propi del hamiltonià (tercer postulat), el valor esperat de l'energia en qualsevol estat Ψ serà una mitjana de valors propis majors o iguals al més petit de tots ells, és a dir, W ha de ser major o igual que E_1 .

☞ Vegem un exemple. Suposem que no sabem resoldre l'equació de Schrödinger per a la partícula en una caixa unidimensional d'amplada a i recorrem al mètode variacional emprant la funció de prova

$$\Psi(x) = \begin{cases} Nx(a-x) & \text{per a } x \in (0, a) \\ 0 & \text{per a } x \notin (0, a), \end{cases} \quad (5.5)$$

que compleix les condicions de contorn exigides a les solucions de l'equació de Schrödinger i té, qualitativament, la forma esperada per a l'estat fonamental del sistema: cap node interior a l'interval $(0, a)$ i simetria respecte del punt mig de la caixa ($x = a/2$) (fig. 5.1).

Comencem per normalitzar la funció de prova:

$$\begin{aligned} 1 &= \langle \Psi | \Psi \rangle = \int_0^a N x(a-x) N x(a-x) dx = N^2 \int_0^a (x^4 - 2ax^3 + a^2x^2) dx \\ &= N^2 \left[\frac{x^5}{5} - 2a \frac{x^4}{4} + a^2 \frac{x^3}{3} \right]_0^a = N^2 \frac{a^5}{30}, \end{aligned}$$

és a dir,

$$N = \sqrt{\frac{30}{a^5}}.$$

La integral variacional serà

$$\begin{aligned} W &= \langle \Psi | \hat{H} \Psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x) \hat{H} \Psi(x) dx \\ &= \int_0^a \sqrt{\frac{30}{a^5}} x(a-x) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \right) \sqrt{\frac{30}{a^5}} x(a-x) dx \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{30}{a^5} \int_0^a x(a-x)(-2) dx = \frac{\hbar^2}{m} \frac{30}{a^5} \left[a \frac{x^2}{2} - \frac{x^3}{3} \right]_0^a \\ &= 5 \frac{\hbar^2}{ma^2}. \end{aligned}$$

D'acord amb el teorema variacional, l'energia exacta de l'estat fonamental (eq. 3.17) és lleugerament inferior:

$$E_1 = \frac{\hbar^2}{8ma^2} = \frac{\pi^2}{2} \frac{\hbar^2}{ma^2} = 4,935 \frac{\hbar^2}{ma^2}, \quad (5.6)$$

sent l'error comès en emprar W com a aproximació d' E_1 d'un 1,32 %.

És evident que la “vista” que tinguem en escollir una funció de prova serà determinant del grau d'aproximació de la integral variacional a l'energia exacta. En efecte, si la funció escollida es solapa molt amb l'exacta, el seu coeficient c_1 serà proper a la unitat i els altres seran petits, de manera que, d'acord amb l'eq. (5.3), serà $W \approx E_1$. Per això, qualsevol informació prèvia sobre la forma de la funció d'ona exacta constituirà un gran ajut a l'hora d'escollir funcions de prova variacionals.

☞ Suposem, per exemple, que volem estudiar l'estat fonamental d'una partícula amb moviment restringit a l'eix x i sotmesa a una energia potencial parella, $V(x)$, que prengui valors finits excepte, com a màxim, a $\pm\infty$ i que presenti estats lligats. Sabem que la funció d'ona es pot escollir real (exercici 2.36, pàg. 85), que no té nodes i que ha de ser parella (exercici 3.14, pàg. 150); si, a més, el potencial presenta un mínim a l'origen de coordenades, és a dir, si és atractiu cap a aquest punt, es pot esperar, donada l'experiència adquirida amb la caixa de potencial i l'oscil·lador harmònic, que la funció d'ona presenti un màxim en aquest punt. A més, ha de tendir a zero quan $x \rightarrow \pm\infty$ perquè sigui

normalitzable. Tot això suggereix que cal emprar funcions de prova de tipus gaussià (Ne^{-bx^2}), lorentzià ($N/(x^2 + b)$), o funcions més complicades, com ara $N(bx^2 + cx^4 + \dots)e^{-dx^2 - fx^4 + \dots}$, etc. D'altra banda, si l'energia potencial es fes infinita fora d'un interval de l'eix x , haurem d'emprar funcions de prova nul·les en aquesta zona, com la funció (5.5) considerada anteriorment, etc.

El teorema variacional no informa sobre el grau d'aproximació de la integral variacional a l'energia exacta, però proporciona un criteri per comparar diferents funcions de prova basat en un criteri energètic: donades dues funcions de prova Ψ i Ψ' , n'hi ha prou amb calcular la integral variacional que correspon a cadascuna d'elles i la menor d'aquestes constituirà la millor aproximació a l'energia de l'estat fonamental. Direm llavors que, d'acord amb el *criteri variacional*, la funció corresponent s'aproximarà més que l'altra a la funció d'ona exacta de l'estat fonamental.

Això suggereix una sistemàtica per millorar funcions de prova que es coneix com a *mètode variacional*. Es tracta d'incloure en la funció de prova un o més *paràmetres variacionals* b, c, \dots els valors dels quals no s'especifiquin d'entrada. En aquest cas és més propi parlar d'un conjunt o *família de funcions de prova*, i cada element de la família queda determinat per uns valors concrets d'aquells paràmetres. D'entre les funcions d'una família, podrem determinar la que més s'aproxima a l'estat fonamental (segons el criteri variacional) minimitzant la integral variacional respecte dels paràmetres b, c, \dots

☞ Considerem, per exemple, un sistema format per una partícula amb el moviment restringit a l'eix x sotmesa a una energia potencial $V(x)$ parella, i una família de funcions de prova definida per l'expressió

$$\Psi_b(x) = N_b e^{-bx^2},$$

on b és un paràmetre variacional i N_b és la constant de normalització, la qual dependrà del valor que es doni al paràmetre b . La integral variacional dependrà també d'aquest paràmetre:

$$W_b = \langle \Psi_b | \hat{H} | \Psi_b \rangle$$

i, minimitzant-la respecte d'aquest, obtindrem el valor b_{op} , per al qual la integral variacional s'aproxima més a l'energia exacta de l'estat fonamental. Direm també que la funció $\Psi_{b_{op}}$ és, dins la família considerada, la que més s'aproxima a l'estat fonamental segons el criteri variacional, i ens referirem a la minimització de W_b respecte de b com a *optimització* de la funció Ψ_b respecte del *paràmetre variacional* b o, també, optimització d'aquest paràmetre variacional.

El mètode variacional consta, docs, dels passos següents:

- elecció d'una funció de prova que inclogui un o més paràmetres ajustables, $\Psi_{b,c,\dots}$

- càlcul de la constant de normalització en funció dels paràmetres variacionals;
- càlcul de la integral variacional corresponent a la funció de prova normalitzada:

$$W_{b,c,\dots} = \langle \Psi_{b,c,\dots} | \hat{H} \Psi_{b,c,\dots} \rangle;$$

- càlcul dels valors dels paràmetres b, c, \dots que minimitzen la integral variacional (els paràmetres *òptims*), per la qual cosa haurem de resoldre el sistema d'equacions:

$$\frac{\partial W_{b,c,\dots}}{\partial b} = 0, \quad \frac{\partial W_{b,c,\dots}}{\partial c} = 0, \quad \dots$$

i seleccionar les solucions (b_{op}, c_{op}, \dots) que corresponen al mínim absolut de $W_{b,c,\dots}$. Substituint aquests valors a $\Psi_{b,c,\dots}$ i a $W_{b,c,\dots}$, obtindrem les millors aproximacions a la funció d'ona i a l'energia de l'estat fonamental del sistema dins la família de funcions de prova de partida.

☞ Considerarem, un altre cop, un exemple en el qual coneguem l'energia exacta de l'estat fonamental, a fi de poder avaluar la qualitat de l'aproximació variacional: aproximarem l'energia de l'estat fonamental d'un àtom d'hidrogen mitjançant una funció de prova del tipus $\Psi_b(r, \theta, \varphi) = N_b r e^{-br}$ (en u.a.), on b és un paràmetre variacional a optimitzar. Aquesta funció s'ha escollit amb la simetria adequada (simetria esfèrica), però difereix de l'exacta ($N e^{-r}$) en el fet que aquesta no s'anul·la a l'origen i la de prova sí. Calculem la constant de normalització (emprarem la integral (F.2)):

$$\begin{aligned} 1 &= \langle \Psi_b | \Psi_b \rangle = \int_{r=0}^{\infty} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} (N_b r e^{-br})^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi \\ &= N_b^2 \int_0^{\infty} r^4 e^{-2br} dr \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = N_b^2 \times \frac{4!}{(2b)^5} \times 2 \times 2\pi \\ &= N_b^2 \frac{3\pi}{b^5}, \end{aligned}$$

d'on

$$N_b = \sqrt{\frac{b^5}{3\pi}}.$$

Per calcular la integral variacional emprarem l'expressió de l'operador ∇^2 en coordenades polars esfèriques (B.3), l'expressió (B.2) per a \widehat{L}^2 i, un altre cop,

la integral (F.2):

$$\begin{aligned}
 W_b &= \langle \Psi_b | \widehat{H} \Psi_b \rangle \\
 &= \frac{b^5}{3\pi} \int_{r=0}^{\infty} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} r e^{-br} \left(-\frac{\nabla^2}{2} - \frac{1}{r} \right) (r e^{-br}) r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi \\
 &= \frac{b^5}{3\pi} 4\pi \int_0^{\infty} r^3 e^{-br} \left(-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{2r^2 \hbar^2} \widehat{L}^2 - \frac{1}{r} \right) r e^{-br} dr \\
 &= \frac{4b^5}{3} \int_0^{\infty} r^3 e^{-br} \left[-\frac{1}{2} (-2b + b^2 r) - \frac{1}{r} (1 - br) - 1 \right] e^{-br} dr \\
 &= \frac{4b^5}{3} \left[-\frac{b^2}{2} \int_0^{\infty} r^4 e^{-2br} dr + (2b - 1) \int_0^{\infty} r^3 e^{-2br} dr - \int_0^{\infty} r^2 e^{-2br} dr \right] \\
 &= \frac{4b^5}{3} \left[-\frac{b^2}{2} \frac{4!}{(2b)^5} + (2b - 1) \frac{3!}{(2b)^4} - \frac{2!}{(2b)^3} \right] = \frac{b^2}{6} - \frac{b}{2}.
 \end{aligned}$$

Per obtenir el valor òptim de b hem d'igualar a zero la derivada d'aquesta expressió respecte d'aquest paràmetre:

$$\begin{aligned}
 \frac{dW_b}{db} &= \frac{b}{3} - \frac{1}{2} = 0 \\
 b_{op} &= \frac{3}{2},
 \end{aligned}$$

i la millor aproximació a l'energia de l'estat fonamental de l'àtom que es pot obtenir a partir de la família de funcions de prova escollida serà:

$$W_{b_{op}} = \frac{1}{6} \left(\frac{3}{2} \right)^2 - \frac{1}{2} \frac{3}{2} = -\frac{3}{8} \text{ hartree.}$$

Aquest valor és un 25% superior a l'energia exacta de l'estat fonamental de l'àtom ($-4/8$ hartree), fet que és conseqüència del comportament incorrecte que té la funció de prova a la vora de l'origen. Observem que és necessari calcular la constant de normalització de la funció de prova abans de derivar la integral variacional, ja que la dependència d'aquesta constant respecte del paràmetre variacional influeix en el resultat de la derivada (per això hem indicat explícitament la dependència de la constant de normalització respecte del o dels paràmetres variacionals).

Exercici 5.1

Empreu una funció de prova variacional de tipus gaussià, $\Psi_b = N_b e^{-br^2}$, per aproximar l'energia de l'estat fonamental d'un àtom d'hidrogen optimitzant el paràmetre variacional b , i indiqueu el tant per cent d'error comès en l'estimació. *Resultats:* $b_{op} = 8/9\pi$; $W_{op} = -0,4244$ hartree; error = 15%.

Si augmentem el nombre de paràmetres variacionals d'una funció de prova, ampliarem la família i podrem acostar-nos més a l'energia exacta.

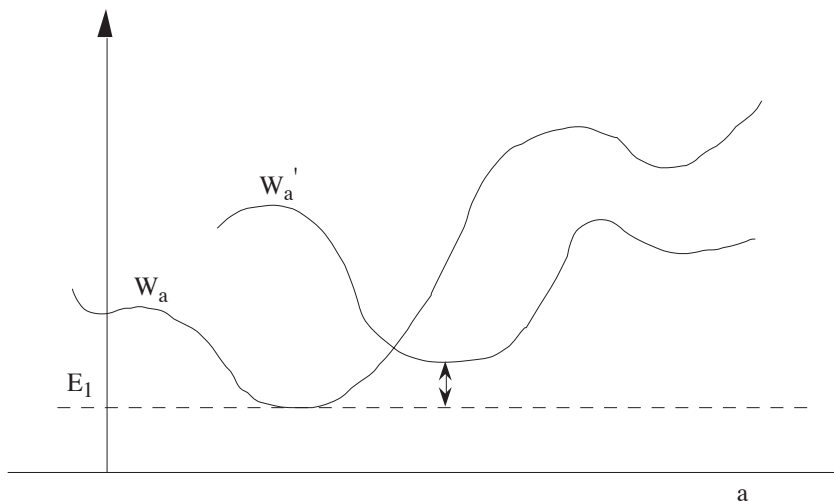


Figura 5.2: La corba W_a correspon a una família de funcions de prova que conté la funció exacta (d’energia E_1) i la corba W'_a correspon a una família que no la inclou.

- ☞ Així, per a una partícula amb moviment restringit a l’eix x i sotmesa a una energia potencial parella, una funció de prova del tipus $N_{b,c}e^{-bx^2-cx^4}$ serà més flexible que $N_b e^{-bx^2}$ i conduirà a un valor millor (o, en el pitjor dels casos, igual) per a l’energia de l’estat fonamental.
- ☞ Quan estudiem els àtoms polielectrònics (capítol 6) haurem de resoldre el problema dels valors propis d’un hamiltonià monoelectrònic efectiu (\hat{f}) que només difereix del dels àtoms hidrogenoides en el terme d’energia potencial. Per això recorrerem al mètode variacional emprant diferents tipus de funcions de prova. Una possible elecció són els orbitals hidrogenoides de tipus $1s$ amb la càrrega nuclear substituïda per un paràmetre variacional ($N_b e^{-br}$) i, si es volen obtenir millors resultats, es pot ampliar la família de funcions de prova combinant funcions d’aquest tipus amb diferents paràmetres a l’exponent: $c_1 e^{-br} + c_2 e^{-dr}$, etc., on es poden optimitzar tant els paràmetres b i d com els coeficients c_1 i c_2 .

Si la família de funcions de prova conté la funció exacta, aquesta complirà el teorema variacional amb el signe d’igualtat:

$$\langle \Psi | \hat{H} \Psi \rangle = E_1,$$

i l’optimització variacional haurà de conduir a la funció i l’energia exactes de l’estat fonamental (vegeu l’exercici 5.2 i la fig. 5.2). Inversament, si per a una funció de prova Ψ es compleix el teorema variacional amb el signe d’igualtat, les eqs. (5.3)

i (5.4) conduiran a

$$W = \sum_i |c_i|^2 E_i = \sum_i |c_i|^2 E_1,$$

és a dir,

$$\sum_i |c_i|^2 (E_i - E_1) = 0,$$

fet que exigeix que s’anul·lin els coeficients c_i que corresponguin als estats d’energia $E_i \neq E_1$; la funció de prova serà, doncs, una funció pròpia d’ \hat{H} amb valor propi E_1 . És d’esperar, per tant, que les modificacions en la funció de prova que produeixin un acostament de la integral variacional a l’energia exacta acostin també aquesta funció a una funció d’ona exacta de l’estat fonamental. No obstant això, la convergència de la funció de prova pot ser bastant més lenta que la de l’energia, de manera que es poden obtenir energies força bones amb funcions que difereixin notablement de l’exacta.

Exercici 5.2

Suposem que no coneixem la funció d’ona de l’estat fonamental d’un oscil·lador harmònic unidimensional i emprem el mètode variacional per aproximar-la mitjançant la funció de prova $\Psi_b(x) = N_b e^{-bx^2}$, on b és un paràmetre ajustable. Comproveu que l’optimització variacional de Ψ_b condueix a la funció d’ona i l’energia exactes de l’estat fonamental del sistema.

Suggeriment: Per comprovar que la funció optimitzada coincideix amb l’exacta expresseu el valor òptim de b en funció de la constant α de l’oscil·lador. En canvi, per verificar la coincidència entre les energies es millor expressar b en funció de la freqüència ν .

Exercici 5.3

Sense fer cap càlcul, indiqueu el resultat que s’obtidria en optimitzar la funció de prova $\Psi_{b,c}(r, \theta, \varphi) = N_{b,c} r^c e^{-br}$ (en unitats atòmiques) respecte dels paràmetres b i c per aproximar l’energia de l’estat fonamental d’un àtom d’hidrogen.

Resultats: $b = 1$, $c = 0$.

En el teorema variacional es pot eliminar la condició de normalització de la funció de prova si es defineix la integral variacional com

$$W \equiv \frac{\langle \Psi | \hat{H} \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}. \quad (5.7)$$

En efecte, aquesta equació es pot expressar en la forma

$$W = \left\langle \frac{\Psi}{\|\Psi\|} \left| \hat{H} \frac{\Psi}{\|\Psi\|} \right. \right\rangle,$$

que posa de manifest l’equivalència entre la definició (5.7) i l’eq. (5.1), juntament amb la condició de normalització de la funció de prova. D’aquesta manera, la

minimització de (5.7) equival a la minimització de (5.1), restringida per la condició de normalització de Ψ . No obstant això, la forma en què hem enunciat el teorema variacional al principi d'aquesta secció reflecteix amb major claredat el caràcter de valor esperat de W , cosa que facilita la memorització del teorema a partir de la interpretació física que hem indicat després de la seva demostració.

5.1.1 Extensions del mètode variacional

En determinades circumstàncies és possible estendre el mètode variacional al càlcul d'aproximacions a l'energia d'estats estacionaris excitats imposant certes restriccions en el procés de minimització de l'energia.

Suposem, per exemple, que, encara que no coneguem la funció d'ona exacta de l'estat fonamental Φ_1 d'un sistema (que, de moment, considerarem no degenerat), disposem de suficient informació sobre aquesta per poder imposar a la funció de prova Ψ la condició d'ortogonalitat

$$\langle \Phi_1 | \Psi \rangle = 0. \tag{5.8}$$

En el desenvolupament de Ψ en un conjunt ortonormal complet $\{\Phi_1, \Phi_2, \dots\}$ de funcions pròpies del hamiltonià ordenades segons energies creixents,

$$\Psi = \sum_{i \geq 1} c_i \Phi_i$$

el primer coeficient $c_1 = \langle \Phi_1 | \Psi \rangle$ serà nul (eq. 2.67), de manera que podem posar

$$\Psi = \sum_{i \geq 2} c_i \Phi_i.$$

Un raonament anàleg a l'emprat per demostrar el teorema variacional mostra que la integral variacional és, en aquest cas, una fita superior a l'energia del primer nivell excitat (E_2). En efecte, l'eq. (5.3) es redueix ara a

$$W = \sum_{i \geq 2} |c_i|^2 E_i$$

i, com $E_i \geq E_2$ per a tots els termes del sumatori,

$$W \geq \sum_{i \geq 2} |c_i|^2 E_2 = E_2 \sum_{i \geq 2} |c_i|^2 = E_2.$$

☞ Un sistema en què és fàcil aplicar el mètode variacional per al primer estat excitat és el format per una partícula amb moviment restringit a un eix, sotmesa a una energia potencial parella i que presenti diversos estats lligats. Sabem que la funció que descriu l'estat fonamental es pot escollir real (exercici 2.36, pàg. 85) i ha de ser no degenerada i parella (exercici 3.14, pàg. 150); d'altra

banda, tota funció senar f_s és ortogonal a qualsevol funció parella f_p a causa del caràcter senar del producte $f_p(x)f_i(x)$:

$$\langle f_p | f_i \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} f_p(x) f_i(x) dx = 0,$$

de manera que qualsevol funció de prova senar proporcionarà una fita superior a l'energia del primer estat excitat del sistema. A més, la funció d'ona del primer nivell excitat ha de tenir un únic node que, a causa del caràcter senar de la funció, haurà de coincidir amb l'origen de coordenades. Tot això ens proporciona una idea bastant precisa de la forma aproximada que haurà de tenir una bona funció de prova.

☞ Vegem un exemple concret. L'energia potencial d'una caixa de potencial unidimensional d'amplada a és una funció parella si es pren com a origen de la coordenada de posició el punt mig de la caixa. Això implica el canvi següent respecte del sistema de coordenades adoptat a la secció 3.2 (vegeu l'exercici 3.2, pàg. 99):

$$y = x - \frac{a}{2}.$$

La funció de prova variacional emprada en l'exemple de la pàg. 217 és parella respecte de la coordenada y :

$$x(a-x) = \left(\frac{a}{2} + y\right) \left(\frac{a}{2} - y\right) = \left(\frac{a}{2}\right)^2 - y^2$$

i podem transformar-la en una funció senar multiplicant-la per la coordenada y (fig. 5.3):

$$\Psi(y) = \begin{cases} N \left[\left(\frac{a}{2}\right)^2 y - y^3 \right] & \text{per a } y \in \left(-\frac{a}{2}, \frac{a}{2}\right) \\ 0 & \text{per a } y \notin \left(-\frac{a}{2}, \frac{a}{2}\right) \end{cases} \quad (5.9)$$

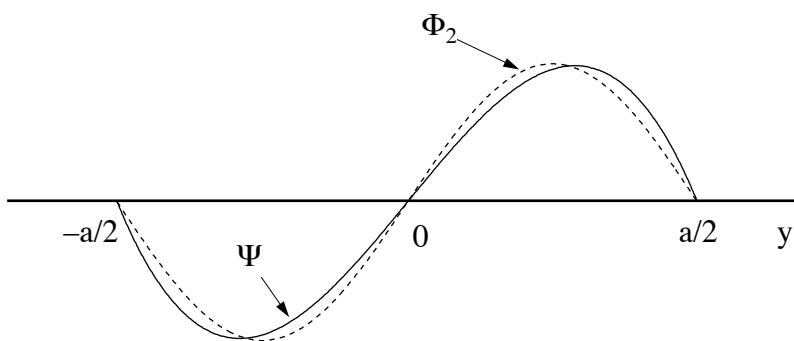


Figura 5.3: Funció de prova variacional (5.9) (línia contínua) i funció exacta (línia discontinua) per al primer estat excitat de la caixa de potencial.

de manera que la integral variacional calculada amb aquesta funció de prova haurà de ser una fita superior de l'energia del primer nivell excitat de la caixa. Per comprovar-ho començarem per calcular la constant de normalització:

$$\begin{aligned} 1 &= \langle \Psi | \Psi \rangle = N^2 \int_{-a/2}^{a/2} \left[\left(\frac{a}{2} \right)^2 y - y^3 \right]^2 dy \\ &= N^2 \int_{-a/2}^{a/2} \left[\left(\frac{a}{2} \right)^4 y^2 - 2 \left(\frac{a}{2} \right)^2 y^4 + y^6 \right] dy \\ &= N^2 \frac{16}{105} \left(\frac{a}{2} \right)^7 \end{aligned}$$

d'on

$$N = \sqrt{\frac{105}{16} \left(\frac{2}{a} \right)^7}.$$

La integral variacional serà:

$$\begin{aligned} W &= \langle \Psi | \hat{H} \Psi \rangle \\ &= N^2 \int_{-a/2}^{a/2} \left[\left(\frac{a}{2} \right)^2 y - y^3 \right] \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \left[\left(\frac{a}{2} \right)^2 y - y^3 \right] dy \\ &= \frac{105}{16} \left(\frac{2}{a} \right)^7 \frac{3\hbar^2}{m} \int_{-a/2}^{a/2} \left[\left(\frac{a}{2} \right)^2 y^2 - y^4 \right] dy \\ &= 21 \frac{\hbar^2}{ma^2} \end{aligned}$$

i l'energia exacta del primer estat excitat és

$$\begin{aligned} E_2 &= 4 \frac{\hbar^2}{8ma^2} = 2\pi^2 \frac{\hbar^2}{ma^2} \\ &= 19,74 \frac{\hbar^2}{ma^2}, \end{aligned}$$

de manera que l'error comès en l'estimació variacional és d'un 6,4%.

Exercici 5.4

Considerem un oscil·lador *anharmònic* amb energia potencial de la forma $V(x) = \frac{1}{2}kx^2 + px^4$. Una funció de prova que compleix els requisits exigits és, evidentment, la que descriu el primer estat excitat de l'oscil·lador harmònic amb la mateixa massa i constant de força k (eq. 3.30)

$$\Psi(x) = \left(\frac{4\alpha^3}{\pi} \right)^{1/4} x e^{-\alpha x^2/2}.$$

A més, si la constant p és petita enfront de k , es pot esperar que les funcions d'ona i les energies dels estats estacionaris de l'oscil·lador harmònic s'assemblin als de l'anarmònic i constitueixin bones funcions de prova per a aquest sistema. Obteniu una estimació de l'energia del primer estat excitat del sistema emprant la funció variacional de prova esmentada (sense optimització de paràmetres). *Suggeriment:* Tingueu en compte que el hamiltonià de l'oscil·lador anarmònic és la suma del de l'harmònic ($\widehat{H}^{ha} = -(\hbar^2/2m)(d^2/dx^2) + (1/2)kx^2$) i el terme quàrtic (px^4) de l'energia potencial $V(x)$.

Resultat: $W = \frac{3}{2} \frac{\hbar^2 \alpha}{m} + \frac{15}{4} \frac{p}{\alpha^2}$.

Quan el nivell fonamental té una degeneració $d_1 > 1$, s'ha de substituir la condició (5.8) per la d'ortogonalitat de la funció de prova al subespai propi corresponent a aquell nivell:

$$\langle \Phi_{1,1} | \Psi \rangle = 0, \quad \langle \Phi_{1,2} | \Psi \rangle = 0, \quad \dots \quad \langle \Phi_{1,d_1} | \Psi \rangle = 0, \quad (5.10)$$

on $\{\Phi_{1,1}, \Phi_{1,2}, \dots, \Phi_{1,d_1}\}$ és una base ortonormal d'aquest subespai. Aquest procediment es pot estendre a d'altres estats excitats: les funcions de prova ortogonals als i subespais propis del hamiltonià d'energies $E_1 \leq E_2 \leq \dots E_i$ permetran obtenir fites superiors a l'energia del nivell E_{i+1} . No obstant això, aquesta extensió del mètode variacional a nivells excitats pateix normalment de la manca d'informació suficient sobre les funcions d'ona exactes $\Phi_{i,j}$ per poder imposar restriccions del tipus (5.10) sobre la funció de prova Ψ . Aquesta informació es troba disponible als sistemes amb una certa simetria, com ara el cas de problemes unidimensionals amb energia potencial parella, el de l'estructura interna dels àtoms o el d'estats excitats de molècules amb moment angular total d'spin electrònic (vegeu el capítol 6) diferent del dels estats de menor energia. En el proper apartat s'exposa un procediment més general per a l'obtenció de funcions i energies aproximades per a diversos estats estacionaris basat en la utilització d'un tipus particular de funció de prova.

☞ Vegem com és possible imposar restriccions del tipus (5.10) a una funció de prova amb la qual pretenguem descriure els estats excitats d'una partícula sotmesa a una força central. Les funcions d'ona dels estats estacionaris es poden expressar en la forma $\Phi_{i,l,m}(r, \theta, \varphi) = f_i(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ i es sap que l'estat fonamental té simetria esfèrica ([Galindo] §6.2), és a dir, $l = m = 0$. Una funció de prova del tipus $\Psi(r, \theta, \varphi) = g(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ amb $l \neq 0$ serà automàticament ortogonal a la funció exacta de l'estat fonamental, ja que sabem que ambdues funcions són pròpies d' \widehat{L}^2 amb diferent valor propi. Per tant, la integral variacional corresponent serà una fita superior de l'energia d'un estat estacionari excitat: el menys energètic dels que tenen el mateix valor d' l que Ψ .

Exercici 5.5

Empreu una funció de prova variacional producte d'una funció radial gaussiana ($N_b e^{-br^2}$) per l'harmònic esfèric $Y_{2,0}(\theta, \varphi)$ per aproximar l'energia del segon estat excitat d'un àtom d'hidrogen, optimitzant el paràmetre variacional b . Indiqueu el tant per cent d'error comès en l'estimació i interpreteu el resultat comparant-lo amb el de l'exercici 5.1 (pàg. 221). *Suggeriment:* Si heu resolt l'exercici 5.1, fixeu-vos que les integrals que vàreu resoldre són les mateixes que heu de resoldre ara.

Resultats: $b_{op} = 8/729\pi$; $W_{op} = -2/27\pi$ hartree; error = 58 %.

5.1.2 Funcions variacionals lineals

L'elecció de funcions de prova variacionals és un art que requereix vista i experiència. En química quàntica, però, s'utilitza molt un tipus de funció de prova que permet sistematitzar força aquesta elecció. Es tracta de les *funcions variacionals lineals*, que d'altra banda, permeten expressar el problema variacional en una forma matricial fàcilment implementable mitjançant llenguatges de programació informàtica. A més, aquesta variant del mètode variacional proporcionen aproximacions a diversos estats estacionaris del sistema i permet millorar-ne la qualitat de manera sistemàtica.

Si \mathcal{H} és l'espai de Hilbert del sistema que volem estudiar, en el qual escollim una col·lecció de funcions linealment independents $\{\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_m\}$ amb m menor que la dimensió d' \mathcal{H} ,³ una funció variacional lineal és una funció de prova variacional combinació lineal d'aquestes m funcions:

$$\Psi_{c_1, \dots, c_m} = \sum_{r=1}^m c_r \chi_r, \quad (5.11)$$

en la qual els coeficients són els paràmetres variacionals a optimitzar amb l'única restricció que mantinguin normalitzada la funció de prova:

$$\langle \Psi_{c_1, \dots, c_m} | \Psi_{c_1, \dots, c_m} \rangle = 1. \quad (5.12)$$

Si m fos igual a la dimensió d' \mathcal{H} , el conjunt $\{\chi_1, \dots, \chi_m\}$ constituiria una base d'aquest espai i podríem resoldre exactament l'equació de Schrödinger expressant-la en forma matricial, tal com s'ha indicat en l'apartat 2.4.1. No obstant això, els espais de Hilbert dels sistemes d'interès en la química quàntica solen ser de dimensió infinita, la qual cosa exclou la possibilitat de resoldre exactament l'equació de Schrödinger de manera matricial. En aquests casos l'elecció d'un conjunt finit de funcions $\{\chi_1, \dots, \chi_m\}$, que serà la *base d'un subespai m -dimensional*, \mathcal{H}_m , d' \mathcal{H} ,

³L'exigència que les funcions χ_1, \dots, χ_m pertanyin a l'espai de Hilbert del sistema equival a exigir que compleixin les mateixes condicions de contorn que qualsevol funció d'ona del sistema (vegeu el darrer paràgraf de la secció 3.2).

permet obtenir una representació matricial aproximada de l'equació de Schrödinger que condueix a les millors aproximacions a les solucions d'aquesta equació dins el subespai \mathcal{H}_m . Aquests conjunts finits de funcions s'anomenen sovint *bases truncades*.

⇒ Per expressar de manera matricial l'optimització variacional de c_1, \dots, c_m partirem de l'eq. (5.7):⁴

$$W_{c_1, \dots, c_m} = \frac{\langle \Psi_{c_1, \dots, c_m} | \hat{H} \Psi_{c_1, \dots, c_m} \rangle}{\langle \Psi_{c_1, \dots, c_m} | \Psi_{c_1, \dots, c_m} \rangle}. \quad (5.13)$$

La minimització d'aquesta expressió respecte dels coeficients c_1, \dots, c_m exigeix que es resolgui el sistema d'equacions

$$\frac{\partial W_{c_1, \dots, c_m}}{\partial c_1} = 0, \quad \dots \quad \frac{\partial W_{c_1, \dots, c_m}}{\partial c_m} = 0.$$

Per simplificar la notació ometrem els subíndexs c_1, \dots, c_m en la integral variacional i en la funció de prova. Si substituïm el desenvolupament (5.11) d'aquesta funció a (5.13), s'obté

$$W = \frac{\langle \sum_{r=1}^m c_r \chi_r | \hat{H} \sum_{t=1}^m c_t \chi_t \rangle}{\langle \sum_{r=1}^m c_r \chi_r | \sum_{t=1}^m c_t \chi_t \rangle} = \frac{\sum_{r=1}^m \sum_{t=1}^m c_r^* c_t \langle \chi_r | \hat{H} \chi_t \rangle}{\sum_{r=1}^m \sum_{t=1}^m c_r^* c_t \langle \chi_r | \chi_t \rangle}$$

i, definint les matrius \mathbf{S} i \mathbf{H} de la mateixa manera que en l'apartat 2.4.1 (eqs. (2.51) i (2.52), pàg. 49),

$$W = \frac{\sum_{r=1}^m \sum_{t=1}^m c_r^* c_t H_{rt}}{\sum_{r=1}^m \sum_{t=1}^m c_r^* c_t S_{rt}}$$

o també

$$W \sum_{r=1}^m \sum_{t=1}^m c_r^* c_t S_{rt} = \sum_{r=1}^m \sum_{t=1}^m c_r^* c_t H_{rt}. \quad (5.14)$$

A fi de simplificar la deducció, suposarem que tant les funcions χ_r com els coeficients c_r són *reals*, encara que els resultats que obtindrem són aplicables també al cas complex. Aquesta simplificació implica que siguin reals tant la funció de prova Ψ com les matrius \mathbf{S} i \mathbf{H} (si, com succeeix normalment, el hamiltonià és real). A més, aquestes matrius seran simètriques (apèndix J eq. (J.10)):

$$S_{rt} = S_{tr}, \quad H_{rt} = H_{tr}, \quad \text{amb } r, t = 1, \dots, m. \quad (5.15)$$

Derivant ambdós membres de l'eq. (5.14) parcialment respecte d'un dels coeficients c_s , s'obté (tenint en compte que $\partial c_r / \partial c_s = \delta_{rs}$):

$$\frac{\partial W}{\partial c_s} \sum_{r=1}^m \sum_{t=1}^m c_r c_t S_{rt} + W \sum_{r=1}^m \sum_{t=1}^m (\delta_{rs} c_t + c_r \delta_{ts}) S_{rt} = \sum_{r=1}^m \sum_{t=1}^m (\delta_{rs} c_t + c_r \delta_{ts}) H_{rt}.$$

⁴Encara que, més endavant, imposarem la condició de normalització sobre les funcions de prova, la deducció que anem a realitzar es simplifica partint d'aquesta expressió, vàlida per a les funcions de prova no normalitzades.

Cada delta de Kronecker elimina un dels sumatoris, la qual cosa ens permet escriure

$$\begin{aligned} \sum_{r=1}^m \sum_{t=1}^m (\delta_{rs} c_t + c_r \delta_{ts}) S_{rt} &= \sum_{r=1}^m \sum_{t=1}^m \delta_{rs} c_t S_{rt} + \sum_{r=1}^m \sum_{t=1}^m c_r \delta_{ts} S_{rt} \\ &= \sum_{t=1}^m c_t S_{st} + \sum_{r=1}^m c_r S_{rs} \end{aligned}$$

i expressions anàlogues per al segon membre, de manera que

$$\frac{\partial W}{\partial c_s} \sum_{r=1}^m \sum_{t=1}^m c_r c_t S_{rt} + W \left(\sum_{t=1}^m c_t S_{st} + \sum_{r=1}^m c_r S_{rs} \right) = \sum_{t=1}^m c_t H_{st} + \sum_{r=1}^m c_r H_{rs}$$

i, considerant les eqs. (5.15),

$$\frac{\partial W}{\partial c_s} \sum_{r=1}^m \sum_{t=1}^m c_r c_t S_{rt} + 2W \sum_{r=1}^m c_r S_{rs} = 2 \sum_{r=1}^m c_r H_{rs}.$$

La condició de punt estacionari

$$\partial W / \partial c_s = 0, \quad \text{amb } s = 1, 2, \dots, m$$

implica

$$\begin{aligned} 2W \sum_{r=1}^m c_r S_{rs} &= 2 \sum_{r=1}^m c_r H_{rs}, \quad \text{amb } s = 1, 2, \dots, m \\ \sum_{r=1}^m (H_{rs} - W S_{rs}) c_r &= 0, \quad \text{amb } s = 1, 2, \dots, m. \end{aligned}$$

Aquest sistema lineal homogeni d' m equacions en les m incògnites c_1, \dots, c_m es pot expressar en forma d'equació matricial:

$$\left[\begin{pmatrix} H_{11} & \cdots & H_{1m} \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ H_{m1} & \cdots & H_{mm} \end{pmatrix} - W \begin{pmatrix} S_{11} & \cdots & S_{1m} \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ S_{m1} & \cdots & S_{mm} \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} c_1 \\ \cdots \\ c_m \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

o, de manera més compacta:

$$(\mathbf{H} - W\mathbf{S}) \mathbf{c} = \mathbf{0} \tag{5.16}$$

on

$$\mathbf{c} \equiv \begin{pmatrix} c_1 \\ \cdots \\ c_m \end{pmatrix},$$

Per resoldre el sistema d'equacions es poden seguir els mateixos passos que s'han aplicat a l'eq. (2.54): l'equació secular

$$\det(\mathbf{H} - W\mathbf{S}) = \begin{vmatrix} H_{11} - WS_{11} & \cdots & H_{1m} - WS_{1m} \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ H_{m1} - WS_{m1} & \cdots & H_{mm} - WS_{mm} \end{vmatrix} = 0$$

determinarà els m valors de W ($W_1 \leq \dots \leq W_m$) per als quals el sistema (5.16) té solucions diferents de la trivial i, per a cadascun d'aquests (W_i), es determinarà una matriu columna de coeficients

$$\mathbf{c}_i = \begin{pmatrix} c_{1i} \\ \dots \\ c_{mi} \end{pmatrix}$$

resolent el sistema (5.16):

$$\boxed{(\mathbf{H} - W_i \mathbf{S}) \mathbf{c}_i = \mathbf{0}, \quad i = 1, 2, \dots, m.} \quad (5.17)$$

Observem que el segon subíndex de cada coeficient fa referència a l'arrel W_i de l'equació secular a la qual correspon.

Com que aquests sistemes d'equacions són indeterminats (ja que s'anul·la el determinant de la matriu $\mathbf{H} - W_i \mathbf{S}$), afegirem les condicions de normalització de les funcions

$$\Psi_i = \sum_{r=1}^m c_{ri} \chi_r, \quad i = 1, 2, \dots, m,$$

que es poden expressar en la forma (eq. 2.57):

$$\langle \Psi_i | \Psi_i \rangle = \sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m c_{ri} c_{si} S_{rs} = 1, \quad i = 1, 2, \dots, m. \quad (5.18)$$

El mínim absolut de W serà la solució més petita de l'equació secular (W_1) i, d'acord amb el teorema variacional, constituirà la millor aproximació a l'energia de l'estat fonamental E_1 , que es pot obtenir mitjançant les funcions de prova de la família (5.11), és a dir, dins el subespai \mathcal{H}_m .

Es pot demostrar⁵ que, si afegim una nova funció χ_{m+1} al conjunt $\{\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_m\}$, cada solució W_i de l'antiga equació secular estarà compresa entre les solucions W'_i i W'_{i+1} de la nova equació secular:

$$W'_i \leq W_i \leq W'_{i+1}, \quad i = 1, 2, \dots, n; \quad (5.19)$$

és a dir, les m primeres arrels descendiran o, a tot estirar, es quedaran igual en augmentar el nombre de termes de la combinació lineal (5.11) o, com es sol dir, la *dimensió de la base*. D'altra banda, quan m tendeix cap a la dimensió d' \mathcal{H} , cada solució W_i haurà de convergir cap a una energia exacta E_i , convergència que, d'acord amb (5.19), serà monòtona decreixent (fig. 5.4).

⁵E. A. Hylleraas i B. Undheim, *Z. Physik* **65**, 759 (1930); J. K. L. MacDonald, *Phys. Rev.* **43**, 830 (1933).

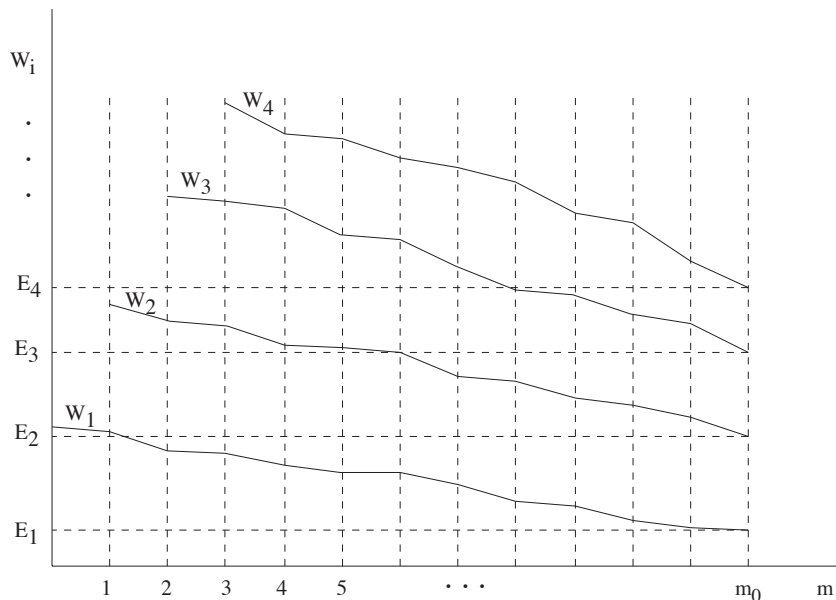


Figura 5.4: Les solucions de l’equació secular (5.17) tendeixen a les energies exactes quan m tendeix cap a la dimensió de l’espai de Hilbert m_0 .

Concloem, doncs, que cada solució de l’equació secular proporciona una fita superior de l’energia d’un estat estacionari del sistema:

$$E_1 \leq W_1, \quad E_2 \leq W_2, \quad \dots \quad E_m \leq W_m,$$

i cada conjunt de coeficients \mathbf{c}_i determinarà una funció Ψ_i que descriurà aproximadament un estat estacionari d’energia E_i . El càlcul d’aquestes energies i funcions d’ona aproximades és formalment idèntic a la resolució exacta de l’equació de Schrödinger en forma matricial, amb l’única diferència que la restricció a un subespai de Hilbert impedeix, en general, que s’obtinguin les solucions exactes. A més, podem, en principi, acostar-nos tant com vulguem a les solucions exactes ampliant suficientment la dimensió de la base. En espais de dimensió infinita, una bona elecció d’un nombre finit de funcions de base pot conduir a resultats excel·lents, cosa que es pot confirmar comprovant que els resultats no canvien significativament en augmentar la base. Es diu llavors que la base està *saturada*, i els resultats obtinguts es poden considerar exactes. Als capítols següents veurem importants aplicacions d’aquesta metodologia, i comentarem els resultats obtinguts amb alguns programes informàtics que permeten posar-la en pràctica. En aquesta secció ens limitarem a considerar algunes aplicacions senzilles en les quals la dimensió de la base sigui prou petita per poder resoldre a mà les equacions resultants.

El procés que seguirem per optimitzar les funcions variacionals lineals —al qual

ens referirem com a *mètode variacional lineal*— serà, doncs, idèntic al que s’ha descrit per a la resolució d’un problema de valors propis en forma matricial (vegeu l’apartat 2.4.1 i la fig. 2.7):

- elecció de la *base* (d’un subespai \mathcal{H}_m d’ \mathcal{H}) $\{\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_m\}$ i càlcul de les matrius \mathbf{H} i \mathbf{S} ;
- càlcul de les arrels, $W_1 \leq W_2 \leq \dots \leq W_m$, del determinant secular ($\det(\mathbf{H} - W_i \mathbf{S}) = 0$);
- càlcul dels coeficients c_{1i}, \dots, c_{mi} del vector propi corresponent a cada una de les arrels W_i que ens interessin (W_1 si només ens interessa l’estat fonamental, W_2 si ens interessa el primer estat excitat, etc.), resolent el corresponent sistema d’equacions $(\mathbf{H} - W_i \mathbf{S})\mathbf{c}_i = \mathbf{0}$ juntament amb la condició de normalització $\sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m c_{ri}^* c_{si} S_{rs} = 1$. Si l’arrel W_i és múltiple, s’haurà de fer una assignació arbitrària (compatible amb la condició de normalització) d’un o més coeficients per determinar una de les funcions Ψ_i corresponents; cadascuna de les restants es determinarà afegint al sistema d’equacions les condicions d’ortogonalitat amb les solucions anteriors.

☞ Vegem un exemple senzill. A la pàgina 217 hem il·lustrat el teorema variacional emprant la funció de prova variacional

$$\Psi(x) = \begin{cases} Nx(a-x) & \text{per a } x \in (0, a) \\ 0 & \text{per a } x \notin (0, a) \end{cases} \quad (5.20)$$

per estimar l’energia de l’estat fonamental d’una caixa de potencial unidimensional d’amplada a . Aquesta funció es pot considerar una funció variacional lineal amb $m = 1$: la funció de base seria $\chi_1 = x(a-x)$ (per a $x \in (0, a)$) i l’únic coeficient $c_1 = N$ queda determinat per la condició de normalització, de manera que no cal realitzar cap optimització. Si afegim una nova funció χ_2 a la combinació lineal, obtindrem aproximacions (superiors) a les energies i funcions d’ona de dos estats estacionaris de la caixa i, a més, podrem millorar (o, com a mínim, igualar) l’aproximació a l’energia de l’estat fonamental obtinguda amb la funció de prova (5.20).

Per simplificar la forma de les funcions de base, traslladarem l’origen de coordenades al centre de la caixa ($x = a/2$):

$$y = x - \frac{a}{2},$$

$$\chi_1(y) = \left(\frac{a}{2} + y\right) \left(\frac{a}{2} - y\right) = \left(\frac{a}{2}\right)^2 - y^2 \quad \text{per a } y \in \left(-\frac{a}{2}, \frac{a}{2}\right)$$

i suposarem que l’amplada de la caixa és $a = 2$ unitats de longitud

$$y = x - 1,$$

$$\chi_1(y) = \begin{cases} 1 - y^2 & \text{per a } y \in (-1, 1) \\ 0 & \text{per a } y \notin (-1, 1). \end{cases} \quad (5.21)$$

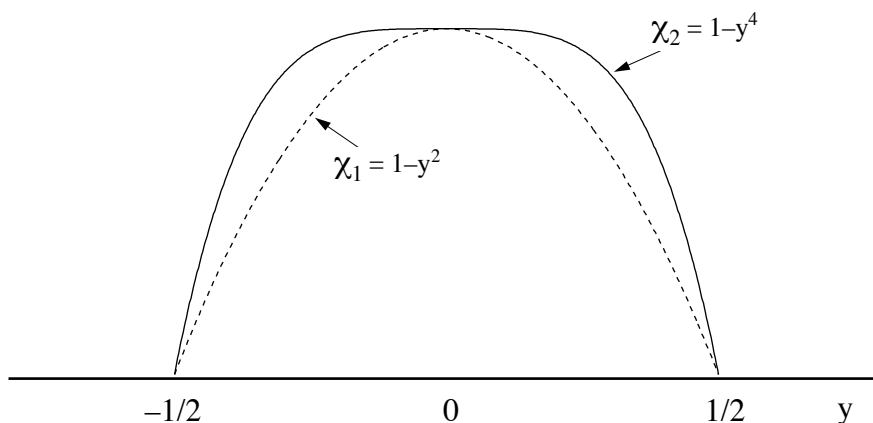


Figura 5.5: Representació de les funcions de base χ_1 (eq. 5.21) i χ_2 (eq. 5.22).

Al final generalitzarem els resultats a caixes d'amplada arbitrària. Com a segona funció de base prendrem

$$\chi_2(y) = \begin{cases} 1 - y^4 & \text{per a } y \in (-1, 1) \\ 0 & \text{per a } y \notin (-1, 1) \end{cases} \quad (5.22)$$

que, com χ_1 , compleix les condicions de contorn exigides a les funcions d'ona de la caixa (fig. 5.5), és a dir, pertany a l'espai de Hilbert d'aquest sistema.⁶ La nostra funció variacional lineal serà, doncs,

$$\Psi(y) = c_1 \chi_1(y) + c_2 \chi_2(y). \quad (5.23)$$

Fixada la base, podem procedir al càlcul dels elements de la matriu de recobriment, **S**:

$$\begin{aligned} S_{11} &= \langle \chi_1 | \chi_1 \rangle = \int_{-1}^1 (1 - y^2)^2 dy = \int_{-1}^1 (1 - 2y^2 + y^4) dy = \frac{16}{15} \\ S_{22} &= \langle \chi_2 | \chi_2 \rangle = \int_{-1}^1 (1 - y^4)^2 dy = \int_{-1}^1 (1 - 2y^4 + y^8) dy = \frac{64}{45} \\ S_{12} &= S_{21} = \langle \chi_2 | \chi_1 \rangle = \int_{-1}^1 (1 - y^4)(1 - y^2) dy \\ &= \int_{-1}^1 (1 - y^2 - y^4 + y^6) dy = \frac{128}{105} \end{aligned}$$

i de la matriu **H**:

⁶Observem que no cal que cada funció χ_r estigui normalitzada; n'hi ha prou que ho estigui la funció de prova obtinguda com combinació lineal d'elles.

$$\begin{aligned}
 H_{11} &= \langle \chi_1 | \hat{H} \chi_1 \rangle = \int_{-1}^1 (1-y^2) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \right) (1-y^2) dy \\
 &= \frac{\hbar^2}{m} \int_{-1}^1 (1-y^2) dy = \frac{4}{3} \frac{\hbar^2}{m} \\
 H_{22} &= \langle \chi_2 | \hat{H} \chi_2 \rangle = \int_{-1}^1 (1-y^4) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \right) (1-y^4) dy \\
 &= 6 \frac{\hbar^2}{m} \int_{-1}^1 (y^2 - y^6) dy = \frac{16}{7} \frac{\hbar^2}{m} \\
 H_{12} &= H_{21} = \langle \chi_2 | \hat{H} \chi_1 \rangle = \int_{-1}^1 (1-y^4) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \right) (1-y^2) dy \\
 &= \frac{\hbar^2}{m} \int_{-1}^1 (1-y^4) dy = \frac{8}{5} \frac{\hbar^2}{m}.
 \end{aligned}$$

L'equació secular serà:

$$\begin{aligned}
 \det(\mathbf{H} - W_i \mathbf{S}) &= \begin{vmatrix} H_{11} - W_i S_{11} & H_{12} - W_i S_{12} \\ H_{21} - W_i S_{21} & H_{22} - W_i S_{22} \end{vmatrix} \\
 &= \begin{vmatrix} \frac{4}{3} \frac{\hbar^2}{m} - W_i \frac{16}{15} & \frac{8}{5} \frac{\hbar^2}{m} - W_i \frac{128}{105} \\ \frac{8}{5} \frac{\hbar^2}{m} - W_i \frac{128}{105} & \frac{16}{7} \frac{\hbar^2}{m} - W_i \frac{64}{45} \end{vmatrix} = 0.
 \end{aligned}$$

Per simplificar una mica aquesta equació podem multiplicar-la per m/\hbar^2 i introduir la notació

$$W'_i \equiv W_i \frac{m}{\hbar^2},$$

amb la qual cosa s'obté:

$$\begin{vmatrix} \frac{4}{3} - W'_i \frac{16}{15} & \frac{8}{5} - W'_i \frac{128}{105} \\ \frac{8}{5} - W'_i \frac{128}{105} & \frac{16}{7} - W'_i \frac{64}{45} \end{vmatrix} = \left[4(W'_i)^2 - 56W'_i + 63 \right] \frac{256}{33075} = 0,$$

d'on

$$W'_i = 7 \pm \frac{\sqrt{133}}{2} = \begin{cases} 12,7663 \\ 1,2337 \end{cases},$$

és a dir,

$$W_1 = 1,2337 \frac{\hbar^2}{m}, \quad W_2 = 12,7663 \frac{\hbar^2}{m}.$$

Per a una caixa d'amplada a arbitrària el càlcul és més carregós, i els resultats que se n'obtenen són:

$$W_1 = 1,2337 \frac{4\hbar^2}{ma^2} = 4,9349 \frac{\hbar^2}{ma^2}, \quad W_2 = 12,7663 \frac{4\hbar^2}{ma^2} = 51,0651 \frac{\hbar^2}{ma^2}.$$

Comparant aquests valors amb les energies exactes dels tres primers nivells de la caixa:

$$\begin{aligned} E_1 &= \frac{h^2}{8ma^2} = \frac{\pi^2}{2} \frac{\hbar^2}{ma^2} = 4,9348 \frac{\hbar^2}{ma^2} \\ E_2 &= 4 \frac{h^2}{8ma^2} = 2\pi^2 \frac{\hbar^2}{ma^2} = 19,7392 \frac{\hbar^2}{ma^2} \\ E_3 &= 9 \frac{h^2}{8ma^2} = \frac{9\pi^2}{2} \frac{\hbar^2}{ma^2} = 44,4132 \frac{\hbar^2}{ma^2} \end{aligned}$$

observem que, tal com havíem previst, l'energia de l'estat fonamental ha millorat amb l'augment en la dimensió de la base, passant d'un error de l'1,32% (eq. 5.6) a un del 0,002%. La segona solució de l'equació secular queda per sobre dels dos primers nivells excitats exactes. Aquest era un resultat previsible ja que, havent escollit ambdues funcions de prova parelles (fig. 5.5), ho han de ser també les funcions de prova de la família (5.23), i només podrem obtenir aproximacions a estats estacionaris parells: el fonamental i el segon excitat. Evidentment, combinant funcions de prova senars obtindrem aproximacions als estats estacionaris senars ($n = 2, 4, \dots$). L'error de W_2 com a aproximació a E_3 és del 15%, fet que posa de manifest una tendència que és general: el grau d'aproximació de les solucions de l'equació secular a les energies exactes corresponents sol empitjorar en augmentar el grau d'excitació del nivell.

Tornant al cas d'una caixa d'amplada $a = 2$, calcularem la funció de prova optimitzada corresponent a la primera solució de l'equació secular:

$$(\mathbf{H} - W_1 \mathbf{S}) \mathbf{c}_1 = \mathbf{0}.$$

Multiplicant aquesta equació per m/\hbar^2 , s'obté:

$$\begin{pmatrix} \frac{4}{3} - W'_1 \frac{16}{15} & \frac{8}{5} - W'_1 \frac{128}{105} \\ \frac{8}{5} - W'_1 \frac{128}{105} & \frac{16}{7} - W'_1 \frac{64}{45} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{11} \\ c_{21} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

i si substituïm W'_1 pel seu valor (1,2337), obtenim dues equacions que han de ser equivalents, per la qual cosa ens limitarem a considerar la primera d'aquestes:

$$\left(\frac{4}{3} - 1,2337 \frac{16}{15} \right) c_{11} + \left(\frac{8}{5} - 1,2337 \frac{128}{105} \right) c_{21} = 0,$$

d'on

$$c_{21} = -0,18083 c_{11}.$$

Afegint la condició de normalització:

$$\begin{aligned} 1 &= \langle \Psi_1 | \Psi_1 \rangle = \langle c_{11} \chi_1 + c_{21} \chi_2 | c_{11} \chi_1 + c_{21} \chi_2 \rangle \\ &= c_{11}^2 S_{11} + c_{21}^2 S_{22} + 2c_{11} c_{21} S_{12} \\ &= c_{11}^2 \left(\frac{16}{15} + 0,18083^2 \frac{64}{45} - 2 \times 0,18083 \frac{128}{105} \right) \\ &= 0,67229 c_{11}^2 \end{aligned}$$

i, prenen c_{11} real i positiu (qualsevol altra elecció equivaldria a multiplicar la funció d'ona per una constant), obtenim

$$c_{11} = 1,2196, \quad c_{21} = -0,2205,$$

és a dir,

$$\Psi_1 = 1,2196\chi_1 - 0,2205\chi_2. \quad (5.24)$$

De forma anàloga, s'obté, per a $W'_2 = 12,7663$,

$$\Psi_2 = 6,6671\chi_1 - 5,8655\chi_2. \quad (5.25)$$

Aquestes funcions s'han representat en la fig. 5.6 juntament amb les funcions exactes corresponents. Ψ_1 s'aproxima tant a la funció exacta, Φ_1 , que no es distingeix d'aquesta a simple vista, mentre que Ψ_2 s'aparta apreciablement de Φ_3 , en concordància amb els errors trobats per a les energies.

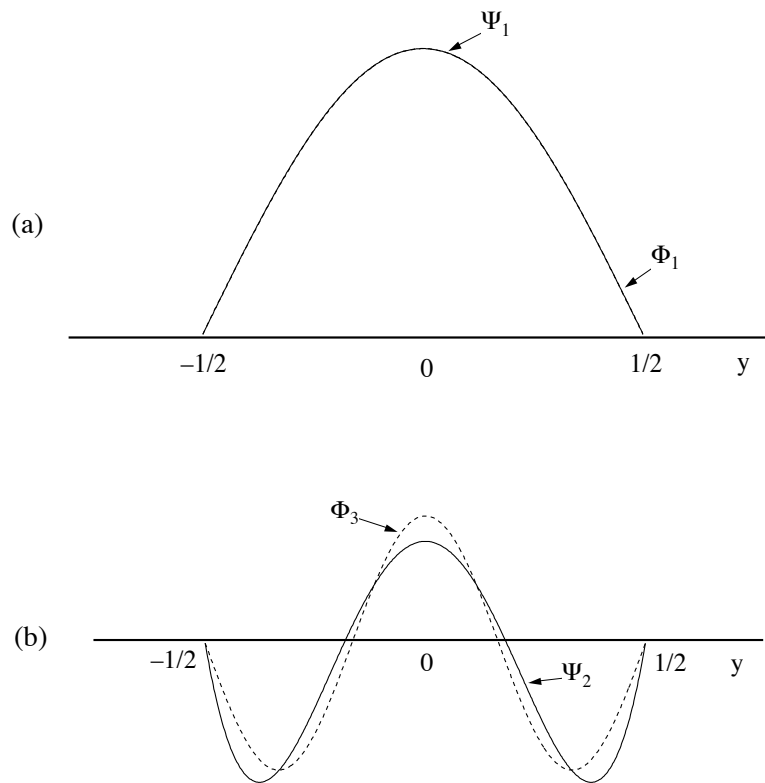


Figura 5.6: Amb línia contínua, funcions de prova variacionals Ψ_1 (5.24) i Ψ_2 (5.25) i, amb línia discontinua, funcions exactes Φ_1 i Φ_3 (exercici 3.2, pàg. 99) per a l'estat fonamental (a) i el segon estat excitat (b) de la caixa de potencial.

☞ En l'apartat 2.4.1 s'han estudiat els dos estats de menor energia de l'electró a l'ió molecular H_2^+ per a una distància internuclear fixa, expressant les funcions d'ona corresponents en la base formada per dues funcions fixes, Φ_A i Φ_B , que, com veurem al capítol 6, s'escullen com orbitals atòmics centrats a un i altre nucli, respectivament. En aquell estudi aproximat s'ha emprat implícitament el mètode variacional lineal.

Al subapartat següent es desenvoluparà un altre exemple d'aplicació del mètode.

Exercici 5.6

Considerem un oscil·lador anharmònic de massa m amb energia potencial igual a la de l'oscil·lador harmònic de constant de força k més un terme cúbic en la coordenada posició:

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2 + \frac{\hbar^2\alpha^{5/2}}{6m}x^3,$$

on $\alpha = \sqrt{mk}/\hbar$. L'espai de Hilbert associat a aquest sistema és el mateix que el de l'oscil·lador harmònic i, per tant, podem emprar les funcions estacionàries d'aquest per construir funcions variacionals lineals que descriguin aproximadament els estats estacionaris de l'oscil·lador anharmònic.

a) ¿És d'esperar que tinguin paritat definida les funcions estacionàries d'aquest oscil·lador anharmònic?

b) Si el terme cúbic de $V(x)$ és petit enfront del quadràtic, és d'esperar que s'obtingui una bona solució als dos estats de menor energia de l'oscil·lador anharmònic emprant una funció variacional del tipus $\Psi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2$, on χ_1 i χ_2 són les dues funcions pròpies amb menors energies del hamiltonià d'un oscil·lador harmònic de massa m i constant de força k . Feu una estimació de les energies de l'estat fonamental i del primer estat excitat de l'oscil·lador anharmònic i, per al fonamental, calculeu la funció d'ona aproximada corresponent. Representeu gràficament aquesta funció i comproveu que no té paritat definida. *Suggeriment:* Si teniu en compte que el hamiltonià de l'oscil·lador anharmònic es pot expressar com a suma del d'un oscil·lador harmònic més el terme cúbic en $V(x)$, podreu evitar el càlcul de diverses integrals; d'altra banda, expressant les energies de l'estat fonamental i del primer estat excitat de l'oscil·lador harmònic en funció d' α :

$$E_0^{ha} = \frac{\hbar^2\alpha}{2m}, \quad E_1^{ha} = 3\frac{\hbar^2\alpha}{2m}$$

es pot simplificar notablement l'equació secular.

c) Compareu les energies aproximades obtingudes per a l'oscil·lador anharmònic amb les de l'harmònic. ¿Contradiu el teorema variacional el fet que la integral variacional obtinguda per al primer sigui inferior a l'energia de l'estat fonamental de l'oscil·lador harmònic?

Resultats: a) no; b) $W_1 = 0,939\frac{\hbar^2\alpha}{2m}$, $W_2 = 3,061\frac{\hbar^2\alpha}{2m}$, $\Psi_1 = 0,986\chi_1 - 0,169\chi_2$.

Polarització d'un àtom d'hidrogen

Considerem un àtom d'hidrogen al seu estat fonamental sotmès a un camp elèctric constant (en l'espai i en el temps) d'intensitat F dirigit segons la direcció del semieix $z > 0$ (fig. 5.7). El potencial elèctric, prenent el zero de l'escala en

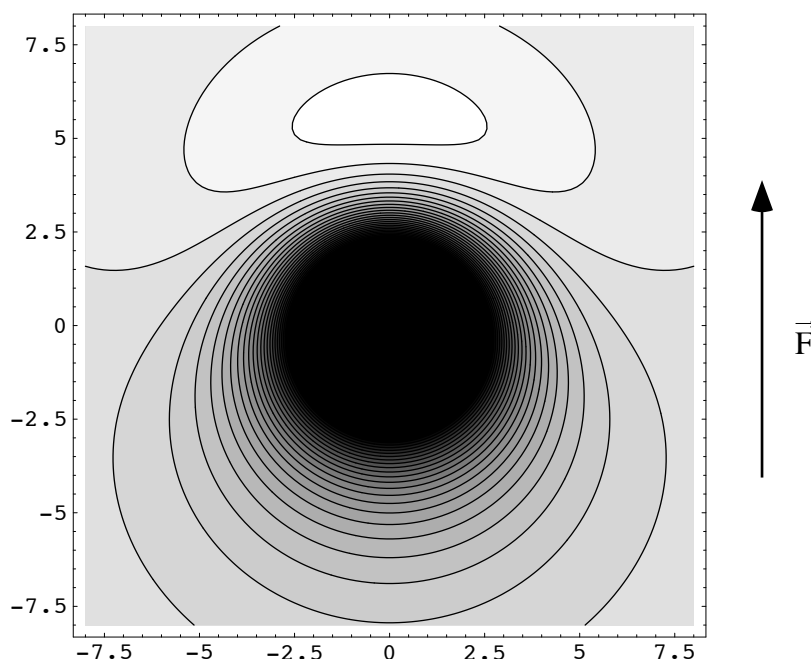


Figura 5.7: Funció d'ona de l'estat fonamental d'un àtom d'hidrogen sotmès a un camp elèctric constant \vec{F} d'intensitat 0,1 u.a. representada sobre un pla que passa pel nucli i conté la direcció del camp. Les coordenades estan expressades en bohrs.

l'origen de coordenades, serà $-Fz$ i l'energia clàssica d'interacció de l'electró amb el camp serà $-e(-Fz) = eFz$. La presència del camp destrueix, doncs, la simetria esfèrica que tenia l'energia potencial en l'àtom aïllat, i aquesta passarà a ser:

$$V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + eFz$$

o, en unitats atòmiques,

$$V = -\frac{1}{r} + Fz.$$

Així, les funcions estacionàries del sistema deixaran de ser expressables com a producte d'una part radial per un harmònic esfèric.⁷ No obstant això, si el camp

⁷Com el hamiltonià no depèn de l'spin, podem prescindir de la funció d'spin dels estats estacionaris.

extern és poc intens, es pot esperar que aquestes funcions no difereixin molt de les dels estats estacionaris de l'àtom aïllat, que patiran una petita distorsió o *polarització* com a resultat de les forces en sentit oposat que produeix el camp sobre el nucli i sobre l'electró: la densitat de probabilitat electrònica haurà d'augmentar per sota del pla xy (energia d'interacció electró-camp baixa) i disminuir per sobre d'aquest pla (energia d'interacció electró-camp alta) (fig. 5.7). Això suggereix que es poden assolir bones descripcions dels estats de l'àtom polaritzat sumant als orbitals de l'àtom aïllat petites contribucions d'altres orbitals que distorsionin els primers en el sentit adequat, és a dir, mitjançant funcions variacionals lineals obtingudes per combinació lineal d'orbitals hidrogenoides.

Així, per descriure l'estat fonamental de l'àtom polaritzat podem combinar l'orbital hidrogenoide ϕ_{1s} amb alguna funció que es sumi a aquest orbital per a $z < 0$ i que es resti per a $z > 0$; per exemple, l'orbital hidrogenoide ϕ_{2p_z} (canviant-lo de signe):⁸

$$\Psi = c_1\phi_{1s} + c_2\phi_{2p_z}.$$

El hamiltonià del sistema és igual al de l'àtom aïllat (\widehat{H}^0) més el terme d'interacció amb el camp:

$$\widehat{H} = \widehat{H}^0 + Fz, \quad (5.26)$$

i els elements de la matriu que el representa en la base $\{\phi_{1s}, \phi_{2p_z}\}$ s'obtenen fàcilment tenint en compte que $\phi_{1s} = \pi^{-1/2}e^{-r}$ u.a. i $\phi_{2p_z} = (32\pi)^{-1/2}r \cos\theta e^{-r/2}$ u.a. són funcions pròpies ortonormals d' \widehat{H}^0 amb valors propis (en hartrees) $-1/2$ i $-1/8$, respectivament, i expressant en coordenades cartesianes les integrals convenients per detectar amb major facilitat la paritat dels integrands corresponents:

$$\begin{aligned} H_{11} &= \langle \phi_{1s} | \widehat{H} \phi_{1s} \rangle = \langle \phi_{1s} | \widehat{H}^0 \phi_{1s} \rangle + \langle \phi_{1s} | Fz \phi_{1s} \rangle = \left\langle \phi_{1s} \left| \left(-\frac{1}{2} \right) \phi_{1s} \right. \right\rangle \\ &\quad + \frac{F}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\sqrt{x^2+y^2+z^2}} z e^{-\sqrt{x^2+y^2+z^2}} dz dy dx \\ &= -\frac{1}{2} \langle \phi_{1s} | \phi_{1s} \rangle + 0 = -\frac{1}{2}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H_{22} &= \langle \phi_{2p_z} | \widehat{H} \phi_{2p_z} \rangle = \langle \phi_{2p_z} | \widehat{H}^0 \phi_{2p_z} \rangle + \langle \phi_{2p_z} | Fz \phi_{2p_z} \rangle = \left\langle \phi_{2p_z} \left| \left(-\frac{1}{8} \right) \phi_{2p_z} \right. \right\rangle \\ &\quad + \frac{F}{32\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\sqrt{x^2+y^2+z^2}/2} z^3 e^{-\sqrt{x^2+y^2+z^2}/2} dz dy dx \\ &= -\frac{1}{8} \langle \phi_{2p_z} | \phi_{2p_z} \rangle + 0 = -\frac{1}{8}, \end{aligned}$$

⁸Qualsevol orbital np_z serviria a tal efecte, però l'aproximació és pitjor com més gran és la diferència entre l'energia de la funció inclosa en la combinació lineal i l'energia de l'estat que es desitja aproximar. Aquest fet es pot explicar amb l'ajut del mètode pertorbacional (vegeu l'eq. 5.45).

$$\begin{aligned}
 H_{12} &= H_{21} = \langle \phi_{1s} | \widehat{H} \phi_{2p_z} \rangle = \langle \phi_{1s} | \widehat{H}^0 \phi_{2p_z} \rangle + \langle \phi_{1s} | Fz \phi_{2p_z} \rangle = -\frac{1}{2} \langle \phi_{1s} | \phi_{2p_z} \rangle \\
 &+ \frac{F}{\pi\sqrt{32}} \int_{r=0}^{\infty} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} e^{-r} r \cos \theta r \cos \theta e^{-r/2} r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi \\
 &= 0 + \frac{F}{\pi\sqrt{32}} \int_0^{\infty} r^4 e^{-3r/2} dr \int_0^{\pi} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \\
 &= \frac{F}{\pi\sqrt{32}} \frac{4!}{(3/2)^5} \left[-\frac{\cos^3 \theta}{3} \right]_0^{\pi} 2\pi = \frac{2^{15/2}}{3^5} F,
 \end{aligned}$$

on hem emprat la integral (F.2).

Com que les funcions de base són ortonormals ($\mathbf{S} = \mathbf{1}$), l'equació secular es redueix a

$$\begin{vmatrix} H_{11} - W & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} - W \end{vmatrix} = \left(-\frac{1}{2} - W\right) \left(-\frac{1}{8} - W\right) - \frac{2^{15}}{3^{10}} F^2 = 0, \quad (5.27)$$

amb solucions:

$$W_{1,2} = -\frac{5}{16} \mp \frac{3}{16} \sqrt{1 + \frac{2^{23}}{3^{12}} F^2}.$$

Per exemple, per a un camp de 0,1 u.a. s'obté $W_1 = -0,514$ hartree, $W_2 = -0,111$ hartree.

Els coeficients optimitzats per a la funció de l'estat fonamental s'obtinran substituint la solució més baixa en l'equació de valors propis d' \mathbf{H} :

$$\begin{pmatrix} H_{11} - W_1 & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} - W_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{11} \\ c_{21} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Aquest sistema conté una sola equació independent:

$$\left(-\frac{1}{2} + \frac{5}{16} + \frac{3}{16} \sqrt{1 + \frac{2^{23}}{3^{12}} F^2}\right) c_{11} + \frac{2^{15/2}}{3^5} F c_{21} = 0,$$

de la qual s'obté la relació

$$\frac{c_{21}}{c_{11}} = \frac{3^6}{2^{23/2}} \frac{1 - \sqrt{1 + \frac{2^{23}}{3^{12}} F^2}}{F}.$$

Aquesta ha de tendir a zero quan ho faci la intensitat del camp, ja que la funció de prova haurà de tendir a la funció que descriu l'estat fonamental en absència del camp (ϕ_{1s}). Podem comprovar que això és així aplicant la regla de l'Hôpital:

$$\lim_{F \rightarrow 0} \frac{c_{21}}{c_{11}} = \lim_{F \rightarrow 0} \frac{3^6}{2^{23/2}} \frac{-\frac{2^{24}}{3^{12}} F}{2\sqrt{1 + \frac{2^{23}}{3^{12}} F^2}} = 0.$$

Per a $F = 0,1$ u.a. s'obté $c_{21}/c_{11} = -0,191$. La determinació dels coeficients es completa emprant la condició de normalització

$$c_{11}^2 + c_{21}^2 = 1,$$

que condueix a

$$c_{11} = 0,982; \quad c_{21} = -0,188,$$

és a dir,

$$\Psi_1 = 0,982\phi_{1s} - 0,188\phi_{2p_z}. \quad (5.28)$$

Com havíem previst, la petita contribució negativa de l'orbital $2p_z$ es sumarà a la funció $1s$ al semiespai $z < 0$ i es restarà al semiespai $z > 0$, distorsionant la funció en el sentit esperat (fig. 5.7). L'asimetria en la densitat electrònica es pot posar de manifest calculant el valor esperat de la coordenada z de l'electró amb la funció de prova optimitzada Ψ_1 :

$$\langle \Psi_1 | z | \Psi_1 \rangle = 0,982^2 \langle \phi_{1s} | z | \phi_{1s} \rangle + 0,188^2 \langle \phi_{2p_z} | z | \phi_{2p_z} \rangle - 2 \times 0,982 \times 0,188 \langle \phi_{1s} | z | \phi_{2p_z} \rangle.$$

Totes les integrals que apareixen aquí han estat calculades en avaluar els elements de la matriu \mathbf{H} , resultant, d'acord amb la previsió, un valor esperat negatiu:

$$\langle \Psi_1 | z | \Psi_1 \rangle = 0 + 0 - 2 \times 0,982 \times 0,188 \times \frac{2^{15/2}}{3^5} = -0,275 \text{ bohr},$$

és a dir, el centre de la càrrega negativa s'ha desplaçat cap a l'eix $z < 0$ per efecte del camp aplicat sobre l'àtom, tot rebaixant-se l'energia del sistema.

Exercici 5.7

- Calculeu la funció d'ona corresponent a la segona solució de l'equació secular (5.27) per aproximar el corresponent estat excitat d'un àtom d'hidrogen sotmès a un camp elèctric constant d'intensitat 0,1 u.a.
- Calculeu el valor esperat de la coordenada z per a la funció d'ona obtinguda en l'apartat anterior.

Resultats: $\Psi_2 = 0,188\phi_{1s} + 0,982\phi_{2p_z}$; 0,275 bohr.

Exercici 5.8

Comproveu que la funció variacional lineal $\Psi = c_1\phi_{1s} + c_2\phi_{2s}$ no permet estimar l'efecte d'un camp elèctric constant d'intensitat F sobre un àtom d'hidrogen al seu estat fonamental, i justifiqueu aquest fet. Es pot efectuar la comprovació de dues maneres:

- calculant el vector propi de menor valor propi de la matriu del hamiltonià en la base $\{\phi_{1s}, \phi_{2s}\}$, o
- resolent directament el sistema d'equacions: $\partial W / \partial c_1 = 0$, $\partial W / \partial c_2 = 0$.

5.2 Mètode pertorbacional

El mètode pertorbacional permet calcular funcions i valors propis aproximats del hamiltonià \hat{H} d'un sistema (el *sistema pertorbat*) a partir dels d'un altre hamiltonià

\widehat{H}^0 (el del sistema no pertorbat) que no difereixi massa del primer. La diferència entre ambdós hamiltonians rep el nom de *pertorbació* (\widehat{H}'):

$$\widehat{H} = \widehat{H}^0 + \widehat{H}'.$$

i ha de ser petita en relació a H^0 . Aquest mètode serà, doncs, d'utilitat quan existeixi un sistema semblant al que volem estudiar per al qual sabem resoldre l'equació de Schrödinger independent del temps.

☞ Una situació típica és la que es presenta quan coneixem els estats estacionaris d'un sistema aïllat i estem interessats en els del sistema sotmès a un camp extern que introdueix una lleugera modificació en el hamiltonià del sistema aïllat, és a dir, el “pertorba” lleugerament; d'aquí la denominació del mètode. Al subapartat anterior hem aplicat el mètode variacional lineal a un problema que s'ajusta a l'esquema anterior i, per tant, pot ser abordat també mitjançant el mètode pertorbacional: l'àtom d'hidrogen sotmès a un camp elèctric feble.

En altres casos, la pertorbació és intrínseca al sistema; així, els oscil·ladors anarmònics considerats als exercicis 5.4 (pàg. 226) i 5.6 (pàg. 238), podrien haver-se estudiat emprant el mètode pertorbacional, considerant com a pertorbació el terme de l'energia potencial que no és quadràtic en x .

El mètode pertorbacional pressuposa, doncs, el coneixement d'un conjunt complet de funcions pròpies del hamiltonià no pertorbat:⁹

$$\widehat{H}^0 \Phi_i^{(0)} = E_i^{(0)} \Phi_i^{(0)}, \tag{5.29}$$

—que suposarem ortonormals— i dels seus valors propis, i es proposa aproximar les solucions de l'equació de valors propis del hamiltonià pertorbat:

$$\widehat{H} \Phi_i = E_i \Phi_i \tag{5.30}$$

a partir d'aquella informació. La idea que hi ha darrere el mètode és expressar les solucions de la segona equació com a desenvolupaments en sèrie al voltant de les de la primera. Per posar en pràctica aquesta idea introduïrem una variable adimensional fictícia λ que permeti connectar de manera contínua \widehat{H} amb \widehat{H}^0 :

$$\widehat{H}(\lambda) = \widehat{H}^0 + \lambda \widehat{H}', \quad \text{amb } \lambda \in [0, 1]$$

i expressarem els valors i funcions propis d' $\widehat{H}(\lambda)$:

$$\widehat{H}(\lambda) \Phi_i(\lambda) = E_i(\lambda) \Phi_i(\lambda) \tag{5.31}$$

com a desenvolupaments en sèrie de potències de λ al voltant de $\lambda = 0$ (fig. 5.8). Un cop obtinguts els coeficients d'aquests desenvolupaments, n'hi haurà prou amb

⁹En tota aquesta secció es suposarà que tant el hamiltonià no pertorbat com el pertorbat tenen un espectre *discret*.

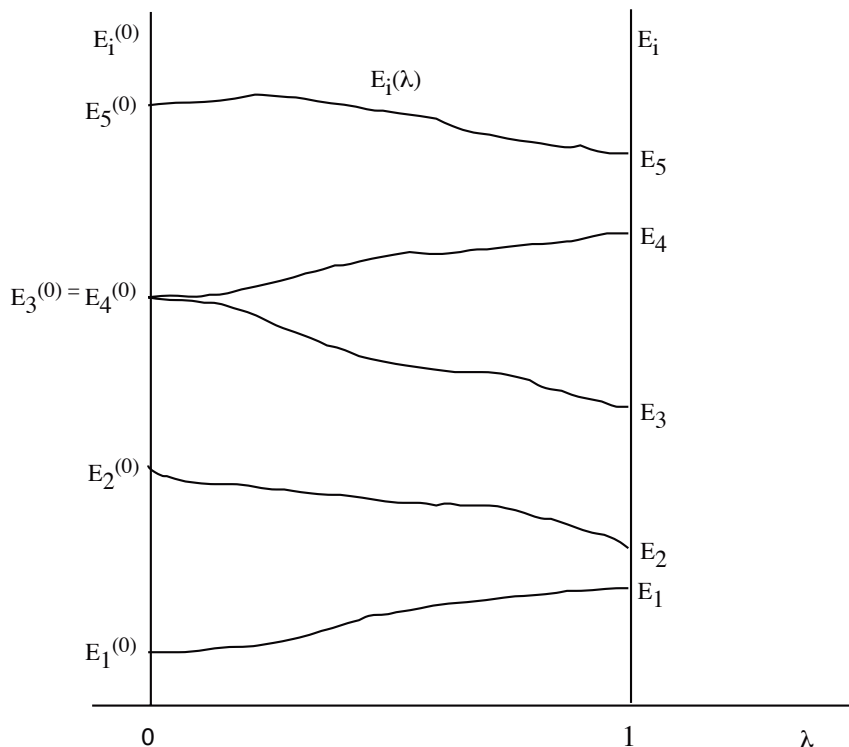


Figura 5.8: Connexió dels valors propis d’ \widehat{H} amb els d’ \widehat{H}^0 mitjançant el paràmetre λ .

donar a λ el valor 1 per obtenir les solucions de l’equació de valors propis d’ \widehat{H} (eq. 5.30).

La condició perquè la perturbació sigui petita enfront del hamiltonià no pertorbat, que s’imposa per garantir la convergència dels desenvolupaments en sèrie,¹⁰ exigeix una explicació de què entenem quan diem que un operador és petit enfront d’un altre. En sentit estricte, els operadors no tenen “mida”, ja que només prenen valors concrets en aplicar-los sobre alguna funció en algun punt, i aquests valors dependran, evidentment, de la funció i del punt escollits. No obstant això, podem calcular, emprant el mètode perturbacional, les variacions energètiques que pateixen els nivells del sistema per efecte de la perturbació i, si aquestes són petites en relació amb les diferències entre energies consecutives no pertorbades, podem dir que la perturbació és petita i que l’aplicació del mètode perturbacional ha estat encertada. En alguns casos també es pot estimar *a priori* la magnitud de la perturbació mitjançant estimacions mecanicoclàssiques.

¹⁰En realitat, no és indispensable que convergeixin els desenvolupaments perturbacionals perquè pugui emprar-se el mètode: amb freqüència s’obtenen resultats acceptables amb els primers termes encara que es presentin oscil·lacions importants en els d’ordre superior.

Considerarem en primer lloc la modificació que pateixen per efecte de la pertorbació els nivells no degenerats del sistema no pertorbat, i analitzarem posteriorment el cas dels nivells degenerats.

5.2.1 Nivells no degenerats

D'acord amb el plantejament exposat, anem a expressar els valors i funcions propis d' $\widehat{H}(\lambda)$ com a desenvolupaments en sèrie de potències de λ al voltant de les solucions conegudes d' $\widehat{H}(0) \equiv \widehat{H}^0$. Si $E_i(\lambda)$ és un valor propi no degenerat d' $\widehat{H}(\lambda)$ que tendeix a un valor propi no degenerat $E_i(0) \equiv E_i^{(0)}$ d' \widehat{H}^0 quan $\lambda \rightarrow 0$, el seu desenvolupament en sèrie serà:

$$\begin{aligned} E_i(\lambda) &= E_i(0) + \left(\frac{dE_i}{d\lambda}\right)_0 \lambda + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2E_i}{d\lambda^2}\right)_0 \lambda^2 + \dots \\ &= E_i^{(0)} + E_i^{(1)}\lambda + E_i^{(2)}\lambda^2 + \dots, \end{aligned} \tag{5.32}$$

on els coeficients

$$E_i^{(1)} = \left(\frac{dE_i}{d\lambda}\right)_0; \quad E_i^{(2)} = \frac{1}{2} \left(\frac{d^2E_i}{d\lambda^2}\right)_0; \quad \dots$$

es coneixen, respectivament, com a correccions de *primer ordre*, *segon ordre...* a l'energia del nivell no pertorbat $E_i^{(0)}$. Anàlogament, la funció pròpia $\Phi_i(\lambda)$ d' $\widehat{H}(\lambda)$ amb valor propi $E_i(\lambda)$ tendirà a $\Phi_i(0) \equiv \Phi_i^{(0)}$ quan $\lambda \rightarrow 0$, i es podrà desenvolupar en la forma:

$$\begin{aligned} \Phi_i(\lambda) &= \Phi_i(0) + \left(\frac{\partial\Phi_i}{\partial\lambda}\right)_0 \lambda + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2\Phi_i}{\partial\lambda^2}\right)_0 \lambda^2 + \dots \\ &= \Phi_i^{(0)} + \Phi_i^{(1)}\lambda + \Phi_i^{(2)}\lambda^2 + \dots, \end{aligned} \tag{5.33}$$

on les funcions

$$\Phi_i^{(1)} = \left(\frac{\partial\Phi_i}{\partial\lambda}\right)_0; \quad \Phi_i^{(2)} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2\Phi_i}{\partial\lambda^2}\right)_0; \quad \dots$$

es coneixen, respectivament, com a correccions de *primer ordre*, *segon ordre...* a la funció $\Phi_i^{(0)}$ del sistema no pertorbat. Les funcions i valors propis d' \widehat{H}^0 s'anomenen funcions d'ona i energies d'*ordre zero*. Les solucions de l'equació (5.30) s'obtidran prenent $\lambda = 1$ en els desenvolupaments anteriors:

$$\boxed{E_i = E_i^{(0)} + E_i^{(1)} + E_i^{(2)} + \dots} \tag{5.34}$$

$$\boxed{\Phi_i = \Phi_i^{(0)} + \Phi_i^{(1)} + \Phi_i^{(2)} + \dots}$$

El lector interessat únicament en les expressions que determinen les diferents correccions i les seves aplicacions pot saltar-se la deducció següent, a excepció de les fórmules requadrades, i passar als exemples que segueixen a l'eq. (5.48).

⇒ El càlcul de les correccions pertorbacionals es simplifica notablement si, en lloc de suposar que les funcions $\Phi_i(\lambda)$ estan normalitzades, les escollim de tal manera que

$$\langle \Phi_i^{(0)} | \Phi_i(\lambda) \rangle = 1 \quad \forall i, \forall \lambda.$$

Si introduïm en aquesta equació el desenvolupament (5.33),

$$\langle \Phi_i^{(0)} | \Phi_i(\lambda) \rangle = \langle \Phi_i^{(0)} | \Phi_i^{(0)} \rangle + \langle \Phi_i^{(0)} | \Phi_i^{(1)} \rangle \lambda + \langle \Phi_i^{(0)} | \Phi_i^{(2)} \rangle \lambda^2 + \dots \quad \forall i, \forall \lambda,$$

i, si tenim en compte la normalització de les funcions $\Phi_i^{(0)}$, obtenim

$$0 = \langle \Phi_i^{(0)} | \Phi_i^{(1)} \rangle \lambda + \langle \Phi_i^{(0)} | \Phi_i^{(2)} \rangle \lambda^2 + \dots \quad \forall i, \forall \lambda,$$

equació que, donada la independència lineal entre les diferents potències de λ , exigeix la nul·litat de tots els coeficients d'aquestes:

$$\langle \Phi_i^{(0)} | \Phi_i^{(1)} \rangle = \langle \Phi_i^{(0)} | \Phi_i^{(2)} \rangle = \dots = 0 \quad \forall i. \quad (5.35)$$

Si introduïm els desenvolupaments (5.32) i (5.33) en l'equació de valors propis d' $\widehat{H}(\lambda)$

$$\begin{aligned} (\widehat{H}^0 + \lambda \widehat{H}') (\Phi_i^{(0)} + \Phi_i^{(1)} \lambda + \Phi_i^{(2)} \lambda^2 + \dots) &= (E_i^{(0)} + E_i^{(1)} \lambda + E_i^{(2)} \lambda^2 + \dots) \\ &\times (\Phi_i^{(0)} + \Phi_i^{(1)} \lambda + \Phi_i^{(2)} \lambda^2 + \dots) \end{aligned}$$

i igualem els termes que multipliquen a potències iguals de λ , obtenim les equacions següents:

$$\begin{aligned} \widehat{H}^0 \Phi_i^{(0)} &= E_i^{(0)} \Phi_i^{(0)}, \\ \widehat{H}^0 \Phi_i^{(1)} + \widehat{H}' \Phi_i^{(0)} &= E_i^{(0)} \Phi_i^{(1)} + E_i^{(1)} \Phi_i^{(0)}, \end{aligned} \quad (5.36)$$

$$\widehat{H}^0 \Phi_i^{(2)} + \widehat{H}' \Phi_i^{(1)} = E_i^{(0)} \Phi_i^{(2)} + E_i^{(1)} \Phi_i^{(1)} + E_i^{(2)} \Phi_i^{(0)}, \quad (5.37)$$

etc.

La primera és l'equació de Schrödinger del sistema no pertorbat, i no aporta cap informació nova. Multiplicant cada una de les equacions restants escalarment per l'esquerra per $\Phi_i^{(0)}$ i tenint en compte que, sent \widehat{H}^0 hermític i $\Phi_i^{(0)}$ ortogonal a totes les $\Phi_i^{(n)}$ (eq. 5.35),

$$\langle \Phi_i^{(0)} | \widehat{H}^0 \Phi_i^{(n)} \rangle = \langle \widehat{H}^0 \Phi_i^{(0)} | \Phi_i^{(n)} \rangle = E_i^{(0)} \langle \Phi_i^{(0)} | \Phi_i^{(n)} \rangle = 0,$$

s'obtenen les expressions següents per a les correccions a l'energia de l'estat i :

$$\boxed{E_i^{(1)} = \langle \Phi_i^{(0)} | \widehat{H}' \Phi_i^{(0)} \rangle}, \quad (5.38)$$

$$E_i^{(2)} = \left\langle \Phi_i^{(0)} \left| \widehat{H}' \Phi_i^{(1)} \right. \right\rangle, \quad (5.39)$$

etc.

Les correccions de primer ordre a les funcions d'ona ($\Phi_i^{(1)}$) es podrien obtenir resolent numèricament l'eq. (5.36), que, reagrupant termes, adopta la forma:

$$\left(E_i^{(0)} - \widehat{H}^0 \right) \Phi_i^{(1)} = \left(\widehat{H}' - E_i^{(1)} \right) \Phi_i^{(0)}. \quad (5.40)$$

Alternativament, podem obtenir una expressió explícita de la correcció esmentada calculant els coeficients $c_{ji}^{(1)}$ del desenvolupament de $\Phi_i^{(1)}$ en la base $\{\Phi_1^{(0)}, \Phi_2^{(0)}, \dots\}$:

$$\Phi_i^{(1)} = \sum_j c_{ji}^{(1)} \Phi_j^{(0)}$$

que, sent la base ortonormal, es poden expressar en la forma

$$c_{ji}^{(1)} = \left\langle \Phi_j^{(0)} \left| \Phi_i^{(1)} \right. \right\rangle. \quad (5.41)$$

Multipliquem ambdós membres de l'eq. (5.40) escalarment per l'esquerra per cada funció $\Phi_j^{(0)}$:

$$\left\langle \Phi_j^{(0)} \left| E_i^{(0)} \Phi_i^{(1)} \right. \right\rangle - \left\langle \Phi_j^{(0)} \left| \widehat{H}^0 \Phi_i^{(1)} \right. \right\rangle = \left\langle \Phi_j^{(0)} \left| \widehat{H}' \Phi_i^{(0)} \right. \right\rangle - \left\langle \Phi_j^{(0)} \left| E_i^{(1)} \Phi_i^{(0)} \right. \right\rangle$$

$$j = 1, 2, \dots \quad (5.42)$$

L'hermiticitat d' \widehat{H}^0 permet reexpressar el segon terme d'aquesta equació en la forma:

$$\left\langle \Phi_j^{(0)} \left| \widehat{H}^0 \Phi_i^{(1)} \right. \right\rangle = \left\langle \widehat{H}^0 \Phi_j^{(0)} \left| \Phi_i^{(1)} \right. \right\rangle = \left\langle E_j^{(0)} \Phi_j^{(0)} \left| \Phi_i^{(1)} \right. \right\rangle = E_j^{(0)} c_{ji}^{(1)}, \quad (5.43)$$

amb la qual cosa l'equació (5.42) adopta la forma

$$\left(E_i^{(0)} - E_j^{(0)} \right) c_{ji}^{(1)} = \left\langle \Phi_j^{(0)} \left| \widehat{H}' \Phi_i^{(0)} \right. \right\rangle - E_i^{(1)} \left\langle \Phi_j^{(0)} \left| \Phi_i^{(0)} \right. \right\rangle, \quad j = 1, 2, \dots$$

Per a $j \neq i$ s'anul·la el darrer terme, i podem expressar els coeficients $c_{ji}^{(1)}$ en funció de les solucions de l'eq. (5.29):¹¹

$$c_{ji}^{(1)} = \frac{\left\langle \Phi_j^{(0)} \left| \widehat{H}' \Phi_i^{(0)} \right. \right\rangle}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}}, \quad j \neq i. \quad (5.44)$$

¹¹Si no haguéssim restringit la discussió als valors propis $E_i^{(0)}$ no degenerats, no podríem emprar aquesta equació per calcular els coeficients dels estats $\Phi_j^{(0)}$ degenerats amb $\Phi_i^{(0)}$, ja que s'anul·larien els denominadors corresponents.

Com que el coeficient $c_{ii}^{(1)}$ s’anul·la (eqs. 5.41 i 5.35), tenim completament determinada la funció $\Phi_i^{(1)}$ en la base $\{\Phi_1^{(0)}, \Phi_2^{(0)}, \dots\}$:

$$\Phi_i^{(1)} = \sum_{j \neq i} \frac{\langle \Phi_j^{(0)} | \widehat{H}' \Phi_i^{(0)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} \Phi_j^{(0)}. \quad (5.45)$$

De forma anàloga, es poden obtenir expressions per a les correccions d’ordre superior a 1 a la funció d’ona de cada estat. Per exemple, de l’equació (5.37) s’obté (exercici 5.9)

$$\Phi_i^{(2)} = \sum_k c_{ki}^{(2)} \Phi_k^{(0)} = \sum_{k \neq i} \frac{\langle \Phi_k^{(0)} | \widehat{H}' \Phi_i^{(1)} \rangle - E_i^{(1)} c_{ki}^{(1)}}{E_i^{(0)} - E_k^{(0)}} \Phi_k^{(0)} \quad (5.46)$$

o, substituint (5.45) i (5.44),

$$\Phi_i^{(2)} = \sum_{k \neq i} \left(\sum_{j \neq i} \frac{\langle \Phi_k^{(0)} | \widehat{H}' \Phi_j^{(0)} \rangle \langle \Phi_j^{(0)} | \widehat{H}' \Phi_i^{(0)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_k^{(0)} E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} - E_i^{(1)} \frac{\langle \Phi_k^{(0)} | \widehat{H}' \Phi_i^{(0)} \rangle}{(E_i^{(0)} - E_k^{(0)})^2} \right) \Phi_k^{(0)}. \quad (5.47)$$

La correcció de segon ordre a l’energia de cada nivell es pot expressar en funció de les solucions de l’equació de valors propis d’ \widehat{H}^0 substituint (5.45) a (5.39):

$$E_i^{(2)} = \sum_{j \neq i} \frac{\langle \Phi_j^{(0)} | \widehat{H}' \Phi_i^{(0)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} \langle \Phi_i^{(0)} | \widehat{H}' \Phi_j^{(0)} \rangle$$

i, com $\langle \Phi_i^{(0)} | \widehat{H}' \Phi_j^{(0)} \rangle = \langle \widehat{H}' \Phi_i^{(0)} | \Phi_j^{(0)} \rangle = \langle \Phi_j^{(0)} | \widehat{H}' \Phi_i^{(0)} \rangle^*$,

$$E_i^{(2)} = \sum_{j \neq i} \frac{|\langle \Phi_j^{(0)} | \widehat{H}' \Phi_i^{(0)} \rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} \quad (5.48)$$

i així successivament.

Exercici 5.9

⇒ Seguint els mateixos passos que ens han portat de l’eq. (5.36) a l’eq. (5.45), deduiu l’expressió següent per als coeficients de la correcció de segon ordre a la funció d’ona en la base formada per les funcions no pertorbades:

$$c_{ki}^{(2)} = \frac{\langle \Phi_k^{(0)} | \widehat{H}' \Phi_i^{(1)} \rangle - E_i^{(1)} c_{ki}^{(1)}}{E_i^{(0)} - E_k^{(0)}} \quad (k \neq i)$$

Observem que la correcció de primer ordre a l’energia és molt fàcil de calcular,

ja que es redueix al valor esperat de la pertorbació calculat amb la funció d'ona no pertorbada (eq. 5.38). En canvi, tant les correccions energètiques d'ordre superior al primer com les correccions de qualsevol ordre de les funcions d'ona exigeixen el coneixement de totes les funcions pròpies del hamiltonià no pertorbat i el càlcul d'integrals per a totes elles. Això complica considerablement el càlcul d'aquestes correccions, ja que el nombre d'aquestes funcions és, en molts casos, infinit. No obstant això, en alguns problemes s'anul·len totes les integrals excepte un petit nombre d'elles (vegeu el segon exemple, a continuació), i en d'altres és possible negligir en els sumatoris que defineixen les correccions (eqs. 5.45, 5.47 i 5.48) els termes que corresponen a energies no pertorbades molt diferents de la de l'estat estudiat, ja que tindran denominadors del tipus $E_i^{(0)} - E_j^{(0)}$ relativament elevats. D'altra banda, molts cops es restringeix la resolució de l'equació de Schrödinger a un subespai finit de l'espai de Hilbert, d'acord amb el mètode exposat a l'apartat 5.1.2, i s'aplica el mètode pertorbacional a la resolució aproximada de l'equació de Schrödinger en forma matricial (eq. 5.17).

Un cop calculades una o més correccions pertorbatives a l'energia d'un sistema, la magnitud d'aquestes en relació amb els corresponents valors d'ordre zero ens permetrà avaluar *a posteriori* el grau de fiabilitat del mètode pertorbacional: com més petites siguin les correccions enfront d'aquells, major serà la fiabilitat del mètode.

☞ A la secció 4.1 hem tractat el nucli de l'àtom d'hidrogen com si fos una partícula puntual per resoldre l'equació de Schrödinger del sistema. A continuació, refinarem aquest model describint el nucli com una esfera de càrrega e i radi $R \approx 10^{-15}$ m (radi aproximat del protó) amb la densitat de càrrega distribuïda uniformement al seu interior. D'acord amb la llei de Gauss ([Alonso II] §16.3), el camp elèctric en un punt (r, θ, φ) exterior a l'esfera és el mateix que hi hauria si la càrrega estigués concentrada al seu centre:

$$F(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e}{r^2} \quad r \geq R$$

Així mateix, el camp en un punt interior és el que produeix la càrrega continguda en una esfera de radi r concèntrica amb el nucli:

$$F(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_r}{r^2} \quad r \leq R$$

on

$$q_r = \frac{e}{\frac{4}{3}\pi R^3} \frac{4}{3}\pi r^3 = e \frac{r^3}{R^3}$$

A partir d'aquestes expressions és fàcil calcular l'energia potencial de l'electró dintre i fora del nucli com a treball necessari per portar-lo des de l'infinit fins a una distància r del centre d'aquest. El resultat que s'obté, expressat en unitats atòmiques, és (fig. 5.9):

$$V(r) = \begin{cases} -\frac{1}{2R} \left(3 - \frac{r^2}{R^2}\right) & \text{per a } r \leq R \\ -\frac{1}{r} & \text{per a } r \geq R \end{cases}$$

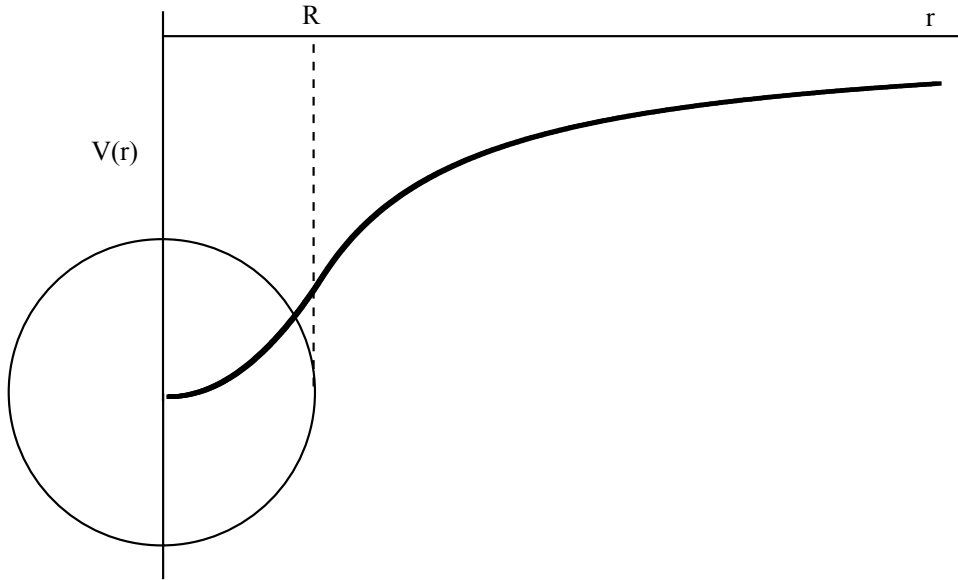


Figura 5.9: Energia potencial d'un àtom d'hidrogen amb un nucli uniforme de radi R .

L'operador hamiltonià d'aquest sistema només difereix del que correspon a un àtom amb nucli puntual (\widehat{H}^0) en els punts interiors al nucli:

$$\widehat{H} = \begin{cases} \widehat{H}^0 + \frac{1}{r} - \frac{1}{2R} \left(3 - \frac{r^2}{R^2} \right) & \text{per a } r \leq R \\ \widehat{H}^0 & \text{per a } r \geq R \end{cases}$$

Atès el petit valor d' R enfront de les dimensions del núvol electrònic (que té un diàmetre de l'ordre de 10^{-10} m), la zona en què \widehat{H} difereix d' \widehat{H}^0 és relativament petita, i es podrà aplicar el mètode pertorbacional amb

$$\widehat{H}' = \begin{cases} \frac{1}{r} - \frac{1}{2R} \left(3 - \frac{r^2}{R^2} \right) & \text{per a } r \leq R \\ 0 & \text{per a } r \geq R \end{cases} \quad (5.49)$$

Els estats de tipus s són els que es veuran més afectats per la correcció pertorbacional, ja que són els únics que tenen una densitat de probabilitat no nul·la a l'origen. Calculem la correcció energètica de primer ordre per a l'estat fonamental, la funció d'ona d'ordre zero del qual és, en unitats atòmiques, ϕ_{1s}

$= \pi^{-1/2} e^{-r}$ (eq. 4.10):

$$\begin{aligned} E_{1s}^{(1)} &= \langle \phi_{1s} | \widehat{H}' \phi_{1s} \rangle = \frac{1}{\pi} \int_{r=0}^{\infty} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} e^{-r} \widehat{H}' e^{-r} r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi \\ &= \frac{1}{\pi} \int_{r=0}^R \left[\frac{1}{r} - \frac{1}{2R} \left(3 - \frac{r^2}{R^2} \right) \right] e^{-2r} r^2 dr \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \\ &= 4 \int_{r=0}^R \left[r - \frac{1}{2R} \left(3r^2 - \frac{r^4}{R^2} \right) \right] e^{-2r} dr \end{aligned} \quad (5.50)$$

Aquesta integral es pot resoldre exactament emprant el resultat (F.2), però, per als petits valors que pren r , podem fer l'aproximació $e^{-2r} = 1$, que condueix al resultat:

$$E_{1s}^{(1)} = 4 \left[\frac{R^2}{2} - \frac{1}{2R} \left(R^3 - \frac{R^5}{5R^2} \right) \right] = \frac{2}{5} R^2.$$

Si substituïm el valor de R en unitats atòmiques: $10^{-15}/5, 29177249 \times 10^{-11} = 1,9 \times 10^{-5}$ bohr, obtenim

$$E_{1s}^{(1)} = 1,4 \times 10^{-10} \text{ hartree.}$$

La relació entre aquesta correcció i l'energia calculada suposant que el nucli sigui puntual ($E_{1s}^{(0)} = -0,5$ hartree) és d'uns $3/10^{10}$, per la qual cosa aquesta suposició quedarà plenament justificada en la major part dels casos. El lector pot comprovar que si es resol exactament la integral (5.50), s'obté un resultat que no varia significativament del que hem obtingut. El petit valor de la correcció $E_{1s}^{(1)}$ enfront d' $E_{1s}^{(0)}$ indica que, en aquest cas, la pertorbació (5.49) és prou petita per garantir àmpliament l'aplicabilitat del mètode pertorbacional.

Exercici 5.10

Estimeu l'energia de l'estat fonamental d'un oscil·lador unidimensional an-harmònic amb energia potencial

$$V(x) = \frac{1}{2} kx^2 + px^3 + qx^4,$$

on els valors de p i q són prou petits perquè sigui aplicable el mètode pertorbacional en primer ordre.

Resultat: $E_0 \approx \frac{\hbar^2 \alpha}{2m} + \frac{3q}{4\alpha^2}$.

Exercici 5.11

Una partícula unidimensional de massa m es troba sotmesa a una energia potencial de la forma

$$V(x) = \begin{cases} b - \frac{2bx}{a} & \text{per a } x \in (0, \frac{a}{2}) \\ -b + \frac{2bx}{a} & \text{per a } x \in (\frac{a}{2}, a) \\ \infty & \text{per a } x \notin (0, a). \end{cases}$$

Suposant que $b \ll \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2}$, feu una estimació de l'energia dels estats estacionaris de la partícula.

Resultats: $E_i \approx E_i^{(0)} + E_i^{(1)}$ amb $E_i^{(1)} = \frac{b}{2}$ si i és parell i $E_i^{(1)} = \frac{b}{2} - \frac{2b}{i^2 \pi^2}$ si i és senar.

☞ Vegem un exemple una mica més complicat que ens serà d'utilitat a l'apartat 6.6.1. Es tracta d'estendre el resultat de l'exercici 5.10 per estimar l'energia de qualsevol estat estacionari d'un oscil·lador unidimensional anharmonic amb una energia potencial de la forma

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2 + px^3 + qx^4.$$

El hamiltonià d'aquest sistema es pot expressar com a suma del d'un oscil·lador harmònic i una pertorbació formada pels termes cúbic i quàrtic de l'energia potencial:

$$\widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2 + px^3 + qx^4 = \widehat{H}^0 + \widehat{H}'$$

amb

$$\widehat{H}^0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2, \quad \widehat{H}' = px^3 + qx^4,$$

i les seves energies es podran aproximar com a sumes de les de l'oscil·lador harmònic i correccions pertorbatives (eq. 5.34):

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + \dots, \quad \text{amb } n = 0, 1, 2, \dots,$$

on

$$E_n^{(0)} = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu, \quad E_n^{(1)} = \langle \Phi_n^{(0)} | \widehat{H}' \Phi_n^{(0)} \rangle, \quad E_n^{(2)} = \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle \Phi_{n'}^{(0)} | \widehat{H}' \Phi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_{n'}^{(0)}}, \dots$$

Calculem la correcció de primer ordre:

$$E_n^{(1)} = \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_n^{(0)} (px^3 + qx^4) \Phi_n^{(0)} dx.$$

Com que les funcions estacionàries de l'oscil·lador harmònic són parelles o senars, el seu quadrat serà sempre parell, i el producte d'aquest per px^3 serà senar, de manera que el terme cúbic no afectarà l'energia en el primer ordre pertorbatiu. L'integrand del terme quàrtic és parell i la correcció de primer ordre corresponent serà

$$E_n^{(1)} = q \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_n^{(0)} x^4 \Phi_n^{(0)} dx.$$

Aquesta integral es pot resoldre emprant certes propietats dels polinomis d'Hermite que intervenen en l'expressió de les funcions d'ona $\Phi_n^{(0)}$ de l'oscil·lador harmònic, i el seu resultat és (vegeu [Levine II] eq. 4.51):

$$E_n^{(1)} = \frac{3q}{4\alpha^2} (2n^2 + 2n + 1),$$

expressió que generalitza l'obtinguda en l'exercici 5.10 per a l'estat fonamental.

Encara que el terme cúbic de la pertorbació no produeixi una correcció energètica de primer ordre, els resultats de l'exercici 5.6 (pàg. 238) suggereixen que produirà correccions pertorbacionals a ordres superiors. En efecte, la correcció de primer ordre depèn només de la funció d'ordre zero de l'estat considerat (eq. 5.38), però les d'ordre superior depenen de les correccions a la funció d'ona de l'estat considerat (eq. 5.39), les quals es poden expressar com a combinacions lineals de tots els estats del sistema no pertorbat (eqs. (5.45) i (5.48)). D'altra banda, l'exercici 5.6 (pàg. 238) mostra que és suficient una combinació lineal de dues funcions de l'oscil·lador harmònic per obtenir una modificació de l'energia deguda al terme cúbic.

Verificarem aquesta conjectura calculant la correcció energètica de segon ordre deguda al terme cúbic:

$$E_n^{(2)} = \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle \Phi_{n'}^{(0)} | px^3 \Phi_n^{(0)} \rangle|^2}{(n - n') h\nu}. \quad (5.51)$$

Les integrals $\langle \Phi_{n'}^{(0)} | x^3 \Phi_n^{(0)} \rangle$ es poden obtenir, un altre cop, a partir de les propietats dels polinomis d'Hermite, resultant (vegeu [Levine II] eq. 4.60):

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{n'}^{(0)} | x^3 \Phi_n^{(0)} \rangle &= \left[\frac{(n+1)(n+2)(n+3)}{8\alpha^3} \right]^{1/2} \delta_{n',n+3} + 3 \left(\frac{n+1}{2\alpha} \right)^{3/2} \delta_{n',n+1} \\ &+ 3 \left(\frac{n}{2\alpha} \right)^{3/2} \delta_{n',n-1} + \left[\frac{n(n-1)(n-2)}{8\alpha^3} \right]^{1/2} \delta_{n',n-3}. \end{aligned}$$

Si substituïm aquest resultat en (5.51), efectuem el sumatori i agrupem els termes d'igual potència en n , obtenim:

$$E_n^{(2)} = -\frac{p^2}{8h\nu\alpha^3} (30n^2 + 30n + 11). \quad (5.52)$$

Les energies de l'oscil·lador anharmònic corregides fins al primer ordre per al terme quàrtic i fins al segon ordre per al cúbic seran, doncs,

$$\begin{aligned}
 E_n &\approx E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} \\
 &= \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu + \frac{3q}{4\alpha^2} (2n^2 + 2n + 1) \\
 &\quad - \frac{p^2}{8h\nu\alpha^3} (30n^2 + 30n + 11). \tag{5.53}
 \end{aligned}$$

Exercici 5.12

Un àtom d'hidrogen en el seu estat intern fonamental és sotmès a un camp elèctric d'intensitat F dirigit segons la direcció de l'eix z , fet que implica l'addició del terme Fz (en unitats atòmiques) a l'energia potencial del sistema (vegeu l'eq. (5.26) i la discussió que la precedeix). Comproveu que la correcció pertorbativa de primer ordre a l'energia de l'estat és nul·la i la de segon ordre és proporcional a F^2 . *Suggeriment:* Es pot prescindir de l'espectre continu del hamiltonià, atès que els denominadors $E_{1s} - E$ prenen valors molt grans per a tals energies. A més, es pot prescindir de l'spin, ja que ni el hamiltonià no pertorbat ni la pertorbació inclouen operadors d'spin.

Resultat: $E_{1s}^{(2)} = F^2 \sum_{n>1}^{\infty} \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m=-l}^l |\langle \phi_{n,l,m} | z \phi_{1s} \rangle|^2 / (E_{1s} - E_{n,l,m})$.

És interessant observar que si s'empra el mètode pertorbacional per estimar l'energia de l'estat fonamental d'un sistema amb un hamiltonià que es pugui descomposar en la forma $\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}'$, incloent-hi únicament la correcció de primer ordre ($E_1 \approx E_1^{(0)} + E_1^{(1)}$), s'obté el mateix resultat que si s'aplica el mètode variacional emprant com a funció de prova la funció pròpia d' \hat{H}^0 amb menor valor propi (sense l'optimització de paràmetres):

$$\begin{aligned}
 W &= \langle \Psi | \hat{H} \Psi \rangle = \langle \Phi_1^{(0)} | (\hat{H}^0 + \hat{H}') \Phi_1^{(0)} \rangle \\
 &= \langle \Phi_1^{(0)} | E_1^{(0)} \Phi_1^{(0)} \rangle + \langle \Phi_1^{(0)} | \hat{H}' \Phi_1^{(0)} \rangle = E_1^{(0)} + E_1^{(1)}.
 \end{aligned}$$

Aquest primer nivell d'aproximació comú a ambdós mètodes es pot millorar mitjançant qualsevol dels dos. Si coneixem les funcions d'ordre zero per als estats excitats, és probable que el càlcul de correccions pertorbatives d'ordre superior sigui l'alternativa preferida; si no, podem assajar la introducció de paràmetres variacionals a $\Phi_1^{(0)}$ o la combinació d'aquesta amb altres funcions per formar una funció variacional lineal.

Una última observació: a diferència del que succeeix amb la integral variacional, les energies obtingudes mitjançant el mètode pertorbacional no han de ser necessàriament superiors a les exactes, ni tan sols en el cas de l'estat fonamental. Per a aquest estat, la correcció energètica de segon ordre és sempre negativa (exercici 5.13), però el signe de les correccions successives pot anar canviant, la

qual cosa pot produir oscil·lacions en l'energia corregida a mesura que augmenta l'ordre de la correcció.

Exercici 5.13

Demostreu que la correcció pertorbativa de segon ordre a l'energia de l'estat fonamental d'un sistema és sempre negativa.

5.2.2 Nivells degenerats

L'addició d'un terme pertorbatiu al hamiltonià d'un sistema pot implicar una pèrdua de simetria en la funció energia potencial i, com vam veure al final de la secció 3.6, això pot comportar una disminució en el grau de degeneració dels seus nivells energètics. Dit d'una altra manera, nivells degenerats del sistema no pertorbat poden tenir correccions pertorbatives diferents.

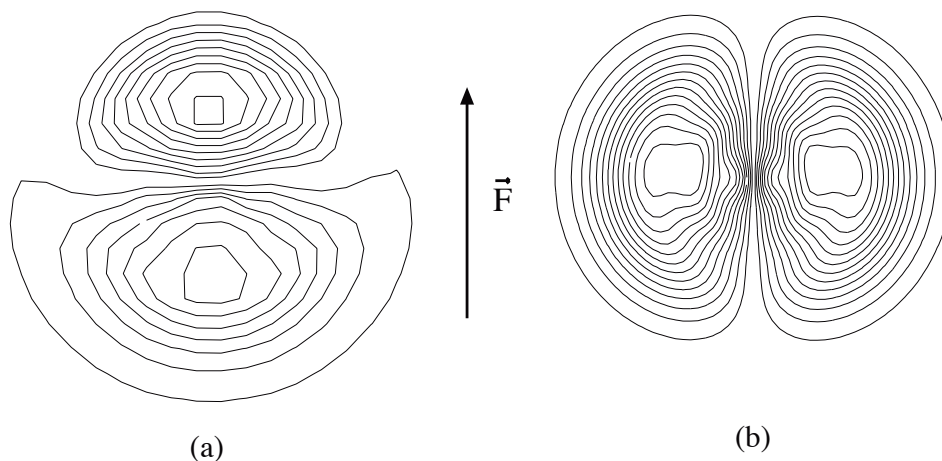


Figura 5.10: Distorsió dels orbitals ϕ_{2p_x} (a) i ϕ_{2p_y} (b) per efecte d'un camp elèctric orientat segons la direcció de l'eix x .

☞ Considerarem un problema semblant a l'analitzat a l'apartat 5.1.2 —un àtom d'hidrogen sotmès a un camp elèctric constant— però, en aquest cas, suposarem que el camp està dirigit segons l'eix x i que l'àtom es troba en un estat $2p$ en lloc del fonamental. Per a l'àtom aïllat l'energia potencial té simetria esfèrica ($V(r) = -1/r$). Llavors, els estats descrits pels orbitals ϕ_{2p_x} , ϕ_{2p_y} i ϕ_{2p_z} són equivalents per simetria (les seves funcions d'ona es poden transformar les unes en les altres mitjançant girs de 90°) i, per tant, han de tenir la mateixa energia. En presència del camp elèctric, el terme Fx de l'energia potencial rebaixa la simetria d'aquesta funció d'esfèrica a cilíndrica al voltant de l'eix x . Com a conseqüència, l'orbital ϕ_{2p_x} deixarà de ser equivalent als

orbitals ϕ_{2p_y} i ϕ_{2p_z} , que continuaran sent equivalents entre si. En efecte, el camp distorsionarà la funció ϕ_{2p_x} de diferent manera que les funcions ϕ_{2p_y} i ϕ_{2p_z} (fig. 5.10), i l'estat descrit per la primera experimentarà una variació energètica diferent de la dels estats $2p_y$ i $2p_z$. Fins ara tot sembla transcórrer igual que en el cas no degenerat, però ara sorgeix un problema que no existia llavors: la degeneració implica una arbitrarietat en l'elecció de la base per al subespai degenerat, i no totes les bases són adequades per analitzar els efectes de la perturbació. Així, si haguérem escollit la terna d'orbitals ϕ_{2p_1} , ϕ_{2p_0} i $\phi_{2p_{-1}}$ en lloc de ϕ_{2p_x} , ϕ_{2p_y} i ϕ_{2p_z} , no podríem classificar-los en dos equivalents enfront de la perturbació Fx i un amb comportament diferent, ja que les densitats de probabilitat dels orbitals ϕ_{2p_1} i $\phi_{2p_{-1}}$ són iguals i no són equivalents per simetria a la de l'orbital ϕ_{2p_0} (vegeu la secció 4.1).

En general, l'equivalència entre diferents bases d'un subespai propi degenerat d' \widehat{H}^0 es perd en introduir una perturbació que trenqui la degeneració del subespai. Llavors s'ha de començar per buscar les funcions d'ordre zero adequades per introduir-hi les correccions perturbatives.

⇒ Suposarem que $\{\Phi_1^{(0)}, \dots, \Phi_d^{(0)}\}$ és una base ortonormal d'un subespai propi d' \widehat{H}^0 de dimensió d i $\{\Phi_1(\lambda), \dots, \Phi_d(\lambda)\}$ el conjunt de funcions ortogonals pròpies d' $\widehat{H}(\lambda)$ els valors propis $(E_1(\lambda), \dots, E_d(\lambda))$ de les quals tendiran a $E_1^{(0)} = \dots = E_d^{(0)}$ quan es fa tendir λ a zero en l'eq. (5.31) (vegeu la fig. 5.8). Paral·lelament, les funcions $\{\Phi_1(\lambda), \dots, \Phi_d(\lambda)\}$ han de tendir a unes funcions ortogonals $\{\Psi_1^{(0)}, \dots, \Psi_d^{(0)}\}$ del mateix subespai propi d' \widehat{H}^0 , a les quals ens referirem com a *funcions d'ordre zero correctes* per a la perturbació \widehat{H}' :

$$\Psi_i^{(0)} \equiv \lim_{\lambda \rightarrow 0} \Phi_i(\lambda), \quad i = 1, \dots, d,$$

i que no tenen perquè coincidir amb la base escollida inicialment: $\{\Phi_1^{(0)}, \dots, \Phi_d^{(0)}\}$. En el desenvolupament de les funcions $\Phi_i(\lambda)$ (amb $i = 1, \dots, d$) en sèrie de potències de λ (eq. 5.33) haurem de substituir les funcions d'ordre zero $\Phi_i^{(0)}$ per $\Psi_i^{(0)}$:

$$\Phi_i(\lambda) = \Psi_i^{(0)} + \Phi_i^{(1)}\lambda + \Phi_i^{(2)}\lambda^2 + \dots$$

i l'equació de valors propis d' $\widehat{H}(\lambda)$ passarà a ser:

$$\begin{aligned} \left(\widehat{H}^0 + \lambda\widehat{H}'\right) \left(\Psi_i^{(0)} + \Phi_i^{(1)}\lambda + \Phi_i^{(2)}\lambda^2 + \dots\right) &= \left(E_i^{(0)} + E_i^{(1)}\lambda + E_i^{(2)}\lambda^2 + \dots\right) \\ &\times \left(\Psi_i^{(0)} + \Phi_i^{(1)}\lambda + \Phi_i^{(2)}\lambda^2 + \dots\right). \end{aligned}$$

Si igualem els termes lineals en λ , obtenim:

$$\widehat{H}^0\Phi_i^{(1)} + \widehat{H}'\Psi_i^{(0)} = E_i^{(0)}\Phi_i^{(1)} + E_i^{(1)}\Psi_i^{(0)},$$

és a dir,

$$\left(E_i^{(0)} - \widehat{H}^0\right) \Phi_i^{(1)} = \left(\widehat{H}' - E_i^{(1)}\right) \Psi_i^{(0)}.$$

Fins aquí hem repetit els mateixos passos que ens han conduït anteriorment a l'eq. (5.40), amb l'única diferència de la substitució de $\Phi_i^{(0)}$ per $\Psi_i^{(0)}$. Per obtenir les funcions d'ordre zero correctes i les correccions de primer ordre a l'energia, multiplicarem l'equació anterior per l'esquerra per una de les funcions de la base elegida inicialment $\{\Phi_1^{(0)}, \dots, \Phi_d^{(0)}\}$:

$$\begin{aligned} \left\langle \Phi_j^{(0)} \left| E_i^{(0)} \Phi_i^{(1)} \right. \right\rangle - \left\langle \Phi_j^{(0)} \left| \widehat{H}^0 \Phi_i^{(1)} \right. \right\rangle &= \left\langle \Phi_j^{(0)} \left| \widehat{H}' \Psi_i^{(0)} \right. \right\rangle - \left\langle \Phi_j^{(0)} \left| E_i^{(1)} \Psi_i^{(0)} \right. \right\rangle, \\ j &= 1, \dots, d. \end{aligned} \quad (5.54)$$

L'eq. (5.43), juntament amb la igualtat $E_j^{(0)} = E_i^{(0)}$ (recordem que $\Phi_j^{(0)}$ i $\Phi_i^{(0)}$ són funcions pròpies degenerades d' \widehat{H}^0) fan que s'anul·li el primer membre d'aquesta equació. D'altra banda, la funció $\Psi_i^{(0)}$ es podrà desenvolupar en la base $\{\Phi_1^{(0)}, \dots, \Phi_d^{(0)}\}$:

$$\Psi_i^{(0)} = \sum_{k=1}^d c_{ki}^{(0)} \Phi_k^{(0)}, \quad i = 1, \dots, d, \quad (5.55)$$

fet que permet reescriure l'eq. (5.54) en la forma:

$$\sum_{k=1}^d \left(\left\langle \Phi_j^{(0)} \left| \widehat{H}' \Phi_k^{(0)} \right. \right\rangle - \left\langle \Phi_j^{(0)} \left| E_i^{(1)} \Phi_k^{(0)} \right. \right\rangle \right) c_{ki}^{(0)} = 0, \quad j = 1, \dots, d.$$

Finalment, si introduïm la matriu \mathbf{H}' d'elements

$$H'_{jk} \equiv \left\langle \Phi_j^{(0)} \left| \widehat{H}' \Phi_k^{(0)} \right. \right\rangle$$

i si tenim en compte l'ortonormalitat de la base $\{\Phi_1^{(0)}, \dots, \Phi_d^{(0)}\}$, arribem a

$$\sum_{k=1}^d \left(H'_{jk} - E_i^{(1)} \delta_{jk} \right) c_{ki}^{(0)} = 0, \quad j = 1, \dots, d. \quad (5.56)$$

Aquestes d equacions formen un sistema lineal homogeni amb els coeficients $c_{1i}^{(0)}, \dots, c_{di}^{(0)}$ com a incògnites, fet anàleg al que hem trobat en expressar en forma matricial l'equació de valors propis d'un operador (apartat 2.4.1) i en optimitzar les funcions variacionals lineals (apartat 5.1.2). Com en aquells casos, es pot expressar de forma més compacta emprant la notació matricial

$$\boxed{\left(\mathbf{H}' - E_i^{(1)} \mathbf{1} \right) \mathbf{c}_i^{(0)} = \mathbf{0}}, \quad (5.57)$$

o

$$\mathbf{H}'\mathbf{c}_i^{(0)} = E_i^{(1)}\mathbf{c}_i^{(0)}$$

amb

$$\mathbf{c}_i^{(0)} = \begin{pmatrix} c_{1i}^{(0)} \\ \vdots \\ c_{di}^{(0)} \end{pmatrix},$$

i només s'obtidran solucions no trivials per als valors d' $E_i^{(1)}$ que compleixin l'e-quació secular:

$$\det(\mathbf{H}' - E_i^{(1)}\mathbf{1}) = 0.$$

Cada una d'aquestes solucions, $E_1^{(1)}, \dots, E_d^{(1)}$, serà la correcció de primer ordre a l'energia d'un dels nivells que tendeixen a $E_1^{(0)}$ en eliminar la pertorbació. És fàcil comprovar (exercici 5.14) que aquestes correccions poden expressar-se de forma anàloga a les dels nivells no degenerats si s'empren les funcions d'ordre zero correctes:

$$E_i^{(1)} = \left\langle \Psi_i^{(0)} \left| \widehat{H}' \Psi_i^{(0)} \right. \right\rangle. \quad (5.58)$$

Els coeficients $c_{1i}^{(0)}, \dots, c_{di}^{(0)}$ que defineixen la funció d'ordre zero correcta $\Psi_i^{(0)}$ corresponent a la correcció energètica $E_i^{(1)}$ s'obtidran substituint el valor d'a-questa en el sistema (5.56) o (5.57) i resolent-lo juntament amb la condició de normalització

$$\left\langle \Psi_i^{(0)} \left| \Psi_i^{(0)} \right. \right\rangle = \sum_{k=1}^d |c_{ki}^{(0)}|^2 = 1.$$

No considerarem correccions pertorbatives a les funcions d'ordre zero ni cor-reccions energètiques d'ordre superior al primer.

Exercici 5.14

☞ a) Multiplicant les eqs. (5.56) per $c_{ji}^{(0)}$ i sumant-les respecte de l'índex j , comproveu que

$$\sum_{j=1}^d \sum_{k=1}^d (c_{ji}^{(0)})^* H'_{jk} c_{ki}^{(0)} = E_i^{(1)}.$$

b) Substituiu el desenvolupament (5.55) en ambdós membres del producte escalar $\left\langle \Psi_i^{(0)} \left| \widehat{H}' \Psi_i^{(0)} \right. \right\rangle$ i verifiqueu l'eq. (5.58).

☞ Com a exemple, desenvoluparem el problema plantejat al principi d'aquest apartat: el desdoblament que es produeix en el segon nivell energètic d'un àtom d'hidrogen per efecte d'un camp elèctric extern (*efecte Stark*). Suposarem que el camp està dirigit segons l'eix z i que l'àtom es troba en algun estat del nivell E_2 . El hamiltonià del sistema en unitats atòmiques per a un camp d'intensitat

F es pot expressar com la suma del de l'àtom aïllat (\widehat{H}^0) i la pertorbació Fz (eq. 5.26):

$$\widehat{H} = \widehat{H}^0 + Fz.$$

Com que ni el hamiltonià no pertorbat ni la pertorbació inclouen operadors d'spin, es pot prescindir del factor d'spin en les funcions d'ona del sistema. El nivell no pertorbat tindrà, doncs, una degeneració 4 i els orbitals ϕ_{2s} , ϕ_{2p_x} , ϕ_{2p_y} i ϕ_{2p_z} constituïran una base ortonormal del subespai corresponent. Calculem la matriu \mathbf{H}' que representa la pertorbació en aquesta base. Tenint en compte que $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ és una funció parella de les tres coordenades cartesianes, podem veure que la major part dels elements s'anul·len perquè l'integrand és senar respecte d'alguna d'aquestes coordenades (vegeu la taula 4.2, pàg. 186):

$$\begin{aligned} \langle \phi_{2s} | Fz \phi_{2s} \rangle &= \frac{F}{32\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} (2-r)^2 e^{-r} z \, dx dy dz = 0 \\ \langle \phi_{2p_x} | Fz \phi_{2p_x} \rangle &= \frac{F}{32\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-r} z \, dx dy dz = 0 \\ \langle \phi_{2p_y} | Fz \phi_{2p_y} \rangle &= \frac{F}{32\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} y^2 e^{-r} z \, dx dy dz = 0 \\ \langle \phi_{2p_z} | Fz \phi_{2p_z} \rangle &= \frac{F}{32\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} z^2 e^{-r} z \, dx dy dz = 0 \\ \langle \phi_{2s} | Fz \phi_{2p_x} \rangle &= \frac{F}{32\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} (2-r) x e^{-r} z \, dx dy dz = 0 \\ \langle \phi_{2s} | Fz \phi_{2p_y} \rangle &= \frac{F}{32\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} (2-r) y e^{-r} z \, dx dy dz = 0 \\ \langle \phi_{2p_x} | Fz \phi_{2p_y} \rangle &= \frac{F}{32\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} x y e^{-r} z \, dx dy dz = 0 \\ \langle \phi_{2p_x} | Fz \phi_{2p_z} \rangle &= \frac{F}{32\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} x z e^{-r} z \, dx dy dz = 0 \\ \langle \phi_{2p_y} | Fz \phi_{2p_z} \rangle &= \frac{F}{32\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} y z e^{-r} z \, dx dy dz = 0. \end{aligned}$$

Com que les funcions de base són reals, la matriu \mathbf{H}' serà simètrica, i l'únic element que ens queda per calcular és (vegeu l'eq. F.2)

$$\begin{aligned} \langle \phi_{2s} | Fz \phi_{2p_z} \rangle &= \frac{F}{32\pi} \int_{r=0}^{\infty} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} (2-r) e^{-r/2} r \cos \theta r \cos \theta e^{-r/2} r^2 \sin \theta \, dr d\theta d\varphi \\ &= \frac{F}{32\pi} \int_0^{\infty} (2r^4 - r^5) e^{-r} \, dr \int_0^{\pi} \cos^2 \theta \sin \theta \, d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \\ &= \frac{F}{32\pi} [(2 \times 4!) - 5!] \left[-\frac{\cos^3 \theta}{3} \right]_0^{\pi} [\varphi]_0^{2\pi} \\ &= -3F. \end{aligned}$$

Així doncs, la matriu \mathbf{H}' es reduirà a

$$\mathbf{H}' = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -3F \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ -3F & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

i l'equació secular serà

$$\begin{vmatrix} -E_2^{(1)} & 0 & 0 & -3F \\ 0 & -E_2^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -E_2^{(1)} & 0 \\ -3F & 0 & 0 & -E_2^{(1)} \end{vmatrix} = 0.$$

Desenvolupant el determinant, obtenim l'equació

$$\left(E_2^{(1)}\right)^4 + 3F \times (-3F) \left(E_2^{(1)}\right)^2 = 0,$$

amb solucions:

$$E_{2,i}^{(1)} = -3F, 0, 0, 3F.$$

Veiem que la pertorbació ha desdoblant el nivell $E_2^{(0)}$ de l'àtom aïllat en tres nivells, un d'ells doblement degenerat, amb les següents energies corregides fins al primer ordre (fig. 5.11):

$$\begin{aligned} E_{2,1} &= E_2^{(0)} - 3F \\ E_{2,2} &= E_{2,3} = E_2^{(0)} \\ E_{2,4} &= E_2^{(0)} + 3F. \end{aligned}$$

Calculem les funcions d'ordre zero correctes. Per a la primera solució $E_{2,1}^{(1)} = -3F$ haurem de resoldre el sistema

$$\begin{pmatrix} 3F & 0 & 0 & -3F \\ 0 & 3F & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 3F & 0 \\ -3F & 0 & 0 & 3F \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{11}^{(0)} \\ c_{21}^{(0)} \\ c_{31}^{(0)} \\ c_{41}^{(0)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix},$$

les solucions del qual

$$c_{11}^{(0)} = c_{41}^{(0)}, \quad c_{21}^{(0)} = c_{31}^{(0)} = 0$$

queden determinades afegint la condició de normalització

$$\left(c_{11}^{(0)}\right)^2 + \left(c_{41}^{(0)}\right)^2 = 1,$$

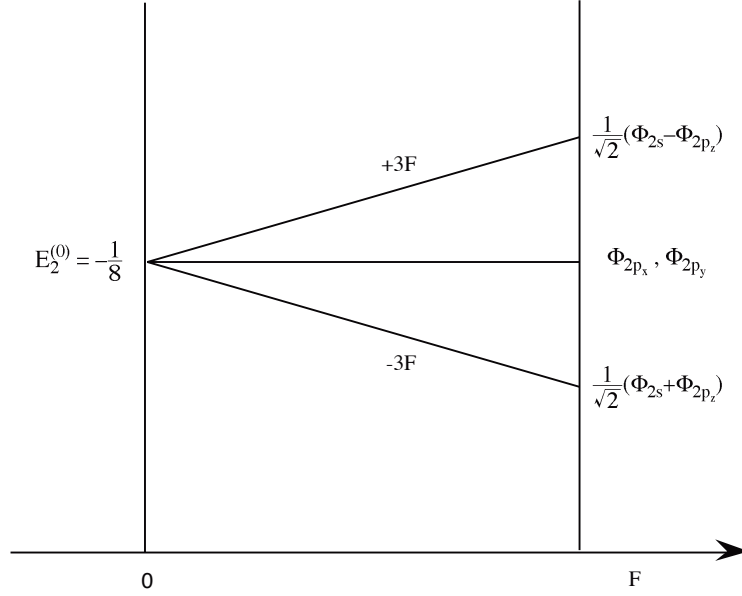


Figura 5.11: Desdoblament del primer nivell excitat d’un àtom d’hidrogen produït per un camp elèctric d’intensitat F orientat segons la direcció de l’eix z .

$$c_{11}^{(0)} = c_{41}^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}}.$$

Procedint de la mateixa manera per a la quarta solució, $E_{2,4}^{(1)} = 3F$, s’obté

$$c_{14}^{(0)} = -c_{44}^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}},$$

de manera que els orbitals ϕ_{2s} i ϕ_{2p_z} s’han de substituir per la seva suma i la seva diferència normalitzades per obtenir funcions d’ordre zero correctes per a la pertorbació Fz :

$$\begin{aligned} \Psi_1^{(0)} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{2s} + \phi_{2p_z}), \\ \Psi_4^{(0)} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{2s} - \phi_{2p_z}). \end{aligned} \quad (5.59)$$

El sistema que determina les dues funcions corresponents al nivell degenerat $E_{2,2}^{(1)} = E_{2,3}^{(1)} = 0$ és

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -3F \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ -3F & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{1i}^{(0)} \\ c_{2i}^{(0)} \\ c_{3i}^{(0)} \\ c_{4i}^{(0)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix},$$

és a dir,

$$c_{4i}^{(0)} = c_{1i}^{(0)} = 0,$$

juntament amb la condició de normalització

$$\left(c_{2i}^{(0)}\right)^2 + \left(c_{3i}^{(0)}\right)^2 = 1.$$

Las solucions ortogonals més senzilles d'aquest sistema indeterminat s'obtenen assignant el valor 0 a un dels coeficients $c_{2i}^{(0)}$ o $c_{3i}^{(0)}$:

$$\begin{aligned} c_{32}^{(0)} &= 0, & c_{22}^{(0)} &= 1 \\ c_{23}^{(0)} &= 0, & c_{33}^{(0)} &= 1, \end{aligned}$$

de manera que els orbitals ϕ_{2p_x} i ϕ_{2p_y} ja són funcions d'ordre zero correctes per a la pertorbació considerada:

$$\Psi_2^{(0)} = \phi_{2p_x}, \quad \Psi_3^{(0)} = \phi_{2p_y}.$$

L'energia més baixa és la que correspon a la primera solució, i la seva funció d'ordre zero correcta (5.59) presenta un augment de la densitat de probabilitat en la zona $z < 0$. En efecte, encara que les contribucions de ϕ_{2s} i ϕ_{2p_z} a $\Psi_1^{(0)}$ són del mateix signe (compareu-les amb el resultat obtingut per a l'estat fonamental, eq. (5.28)), el fet que el primer d'aquests orbitals prengui valors negatius per a valors d' r majors que 2 bohr fa que es sumi a la funció ϕ_{2p_z} en la major part del semiespai $z < 0$ i es resti per a $z > 0$, resultant-ne un valor negatiu per al valor esperat de la coordenada z (vegeu la fig. 5.12 i l'exercici 5.15).

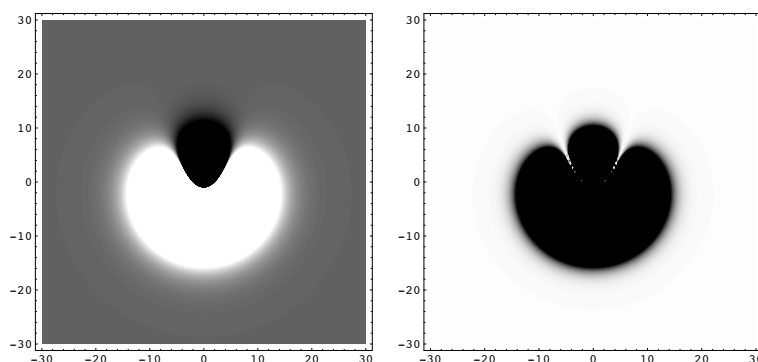


Figura 5.12: Representació de l'orbital $(1/\sqrt{2})(\phi_{2s} + \phi_{2p_z})$ (esquerra) i del seu quadrat (dreta) en un pla que conté el nucli, mitjançant una gradació de grisos d'intensitat proporcional al valor de la funció en cada punt del pla. L'eix z té direcció vertical i sentit de baix a dalt. Les coordenades estan expressades en bohrs.

Exercici 5.15

Calculeu, en unitats atòmiques, el valor esperat de la coordenada de posició z de l'electró d'un àtom d'hidrogen que es trobi l'estat descrit per l'orbital $(1/\sqrt{2})(\phi_{2s} + \phi_{2p_z})$.

Resultat: -3 bohr.

Exercici 5.16

a) Deduïu les expressions següents per a les correccions a l'energia d'un nivell no pertorbat doblement degenerat:

$$E_1^{(0)} = \frac{1}{2}(H'_{11} + H'_{22}) - \sqrt{\frac{1}{4}(H'_{11} - H'_{22})^2 + |H'_{12}|^2}$$

$$E_2^{(0)} = \frac{1}{2}(H'_{11} + H'_{22}) + \sqrt{\frac{1}{4}(H'_{11} - H'_{22})^2 + |H'_{12}|^2}$$

b) Comproveu que si $H'_{11} = H'_{22}$, les expressions obtingudes a l'apartat anterior es redueixen a

$$E_1^{(0)} = H'_{11} - |H'_{12}|$$

$$E_2^{(0)} = H'_{11} + |H'_{12}|$$

i si, a més, les funcions d'ordre zero són reals i $H'_{12} > 0$,

$$\Psi_1^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_1^{(0)} - \Phi_2^{(0)})$$

$$\Psi_2^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_1^{(0)} + \Phi_2^{(0)})$$

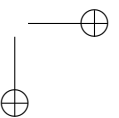
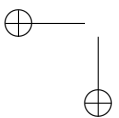
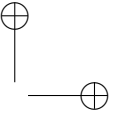
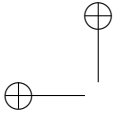
5.3 Bibliografia

[Alonso II] : Alonso, M. i Finn, E. J. *Física. Volumen II: Campos y ondas*. Wilmington: Addison-Wesley Iberoamericana, 1987.

[Galindo] : Galindo, A. i Pascual, P. *Mecánica cuántica*. Madrid: EUEDEMA, 1989.

[Levine II] : Levine, I. N. *Espectroscopía molecular*. Madrid: AC, 1980.

[Symon] : Symon, K. R. *Mecánica*. Madrid: Aguilar, 1970.



Apèndix A

Nombres complexos

Atès que les funcions d'ona poden prendre valors complexos, és convenient tenir present algunes nocions elementals sobre aquests nombres. Els nombres complexos són una extensió dels reals que permet obtenir arrels de nombres negatius. Així com un nombre racional es pot identificar amb una parella de nombres enters ($r = n/m$), un nombre complex (z) s'identifica amb un vector de l'espai \mathcal{R}^2 ; és a dir, amb una parella de nombres reals (fig. A.1). Si representem el vector en una base cartesiana, aquesta parella la formen els components del vector segons els eixos cartesianes de la base, i s'anomenen *part real* ($x = \text{Re}(z)$) i *part imaginària* ($y = \text{Im}(z)$) del nombre complex. Aquest es pot representar de qualsevol d'aquestes dues maneres:

$$z = (x, y) = x + iy, \tag{A.1}$$

on la *unitat imaginària* i es defineix com

$$i \equiv \sqrt{-1},$$

és a dir,

$$i^2 = -1.$$

Si s'anul·la la part imaginària el nombre és real i el vector que el representa estarà en l'eix x . Si s'anul·la la part real diem que és un nombre *imaginari pur* i el representarà un vector de l'eix y . L'arrel d'un nombre negatiu és un nombre imaginari pur; per exemple:

$$\sqrt{-5} = \sqrt{-1 \times 5} = \sqrt{-1} \times \sqrt{5} = i \times \sqrt{5}.$$

Un nombre complex també es pot identificar mitjançant el *mòdul* $|z|$ del vector que el representa i l'angle α que forma aquest vector amb l'eix $+x$. Aquest angle es coneix com l'*argument* del nombre complex (fig. A.1):

$$z = |z|_\alpha$$

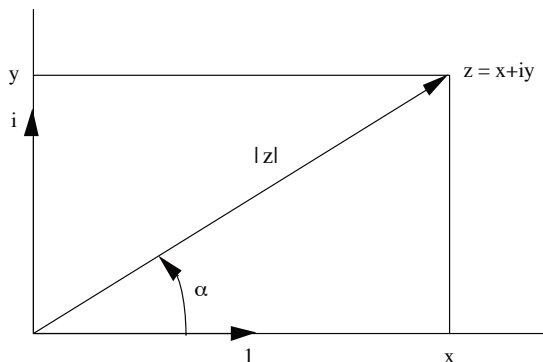


Figura A.1: Representació d'un nombre complex mitjançant un vector del pla xy .

amb

$$|z| = \sqrt{x^2 + y^2}, \quad \alpha = \arctan \frac{y}{x}.$$

L'argument d'un nombre complex no està unívocament determinat, ja que els valors α i $\alpha + k2\pi$ amb k enter són equivalents. Normalment es prendrà el valor comprès en l'interval $[0, 2\pi)$.

El càlcul de les parts real i imaginària a partir del mòdul i l'argument és, a la vista de la representació vectorial del nombre (fig. A.1), un exercici trigonomètric trivial:

$$x = |z| \cos \alpha, \quad y = |z| \sin \alpha.$$

Substituint aquestes relacions en (A.1)

$$z = |z|(\cos \alpha + i \sin \alpha)$$

i utilitzant l'equació d'Euler

$$e^{i\alpha} = \cos \alpha + i \sin \alpha \tag{A.2}$$

(que es pot demostrar desenvolupant en sèrie de potències les funcions $e^{i\alpha}$, $\cos \alpha$ i $\sin \alpha$), s'obté la *notació polar* del nombre complex:

$$z = |z|e^{i\alpha}. \tag{A.3}$$

Aquesta notació facilita molt certes operacions amb nombres complexos. Per exemple, el producte entre dos nombres complexos z i z' adopta una expressió més senzilla en la notació polar

$$zz' = |z|e^{i\alpha}|z'|e^{i\alpha'} = |z||z'|e^{i(\alpha+\alpha')}$$

que en la cartesiana

$$zz' = (x + iy)(x' + iy') = xx' - yy' + i(xy' + yx'),$$

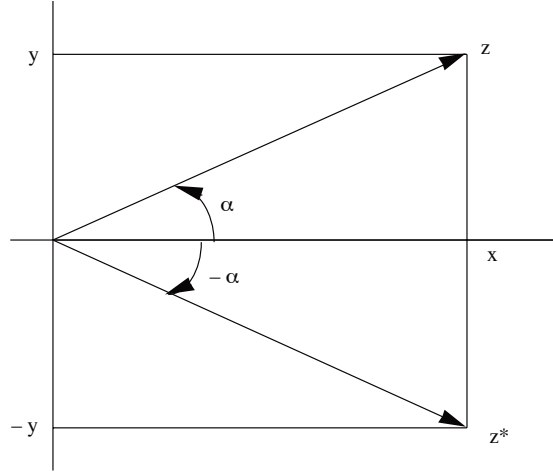


Figura A.2: Vectors que representen un nombre complex i el seu conjugat.

i el mateix passa amb l'exponenciació:

$$z^\lambda = (|z|e^{i\alpha})^\lambda = |z|^\lambda (e^{i\alpha})^\lambda = |z|^\lambda e^{i\lambda\alpha}, \quad (\text{A.4})$$

on λ pot ser qualsevol altre complex.

El *conjugat* z^* d'un nombre complex z es defineix com el nombre que resulta de canviar i per $-i$ en l'expressió de z :

$$z^* \equiv x - iy = |z|e^{-i\alpha}, \quad (\text{A.5})$$

d'on es dedueixen immediatament les relacions

$$(zz')^* = z^*(z')^* \quad (\text{A.6})$$

$$(z^*)^* = z. \quad (\text{A.7})$$

Els vectors que representen els nombres z i z^* són simètrics respecte de l'eix x (fig. A.2). El mòdul d'un complex es pot expressar fàcilment en funció d'aquest i del seu conjugat emprant la notació polar (A.3) i tenint en compte que $e^0 = 1$:

$$z^*z = zz^* = |z|e^{i\alpha}|z|e^{-i\alpha} = |z|^2e^{i\alpha-i\alpha} = |z|^2. \quad (\text{A.8})$$

L'expressió de les parts real i imaginària en funció de z i z^* , en canvi, s'obté més fàcilment a partir de la notació cartesiana (A.1):

$$x = \frac{z + z^*}{2}, \quad (\text{A.9})$$

$$y = \frac{z - z^*}{2i}. \quad (\text{A.10})$$

Si apliquem aquestes relacions al complex $e^{i\alpha}$ (eq. A.2), obtenim expressions per al sinus i el cosinus en funció d'exponencials complexes:

$$\begin{aligned}\cos \alpha &= \frac{1}{2} (e^{i\alpha} + e^{-i\alpha}), \\ \sin \alpha &= \frac{1}{2i} (e^{i\alpha} - e^{-i\alpha}).\end{aligned}\tag{A.11}$$

Com que un nombre real no té part imaginària ($y = 0$), coincideix amb el seu conjugat:

$$x + i0 = x - i0 \quad \Leftrightarrow \quad z = z^*$$

i el seu mòdul amb el seu valor absolut ($|z| = \sqrt{z^2}$).

Una *fase* és un complex de mòdul unitat ($e^{i\alpha}$). Exemples de fases en són les n arrels de l'equació

$$z^n = 1, \quad n \in \mathcal{N}$$

que es poden expressar en la forma

$$e^0, e^{i2\pi/n}, e^{i4\pi/n}, \dots, e^{i(n-1)2\pi/n}.$$

La comprovació d'aquest resultat s'efectua calculant l' n -èssima potència de qualsevol d'aquestes arrels amb l'ajut de l'eq. (A.4) i tenint en compte que els arguments α i $\alpha + k2\pi$ amb k enter són equivalents:

$$\left(e^{ik2\pi/n} \right)^n = e^{ik2\pi} = 1.$$

Apèndix B

Coordenades esfèriques

Hi ha diferents convenis per definir les coordenades *polars esfèriques* (o simplement *esfèriques*) d'un vector d' \mathcal{R}^3 . El que adoptarem en aquest text s'indica a la fig. B.1. La definició d'aquestes coordenades a partir de les cartesianes es dedueix fàcilment a partir de la figura esmentada:

$$\begin{aligned} r &= \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \quad \in [0, \infty) \\ \theta &= \arccos \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \quad \in [0, \pi] \\ \varphi &= \arctan \frac{y}{x} \quad \in [0, 2\pi) \end{aligned}$$

igual que les relacions inverses:

$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \varphi \\ y &= r \sin \theta \sin \varphi \\ z &= r \cos \theta. \end{aligned} \tag{B.1}$$

Estrictament, hauríem d'utilitzar símbols diferents per a una mateixa funció de la posició a \mathcal{R}^3 expressada en coordenades esfèriques o cartesianes; per exemple, $\bar{\Psi}(r, \theta, \varphi)$ i $\Psi(x, y, z)$. No obstant això, la relació entre $\bar{\Psi}$ i Ψ és immediata:

$$\bar{\Psi} = \Psi \circ T,$$

on T és el canvi de les primeres coordenades a les segones (eqs. B.1), fet pel qual, normalment, ometem la diferenciació.

La integral d'una funció de la posició a \mathcal{R}^3 sobre un volum V s'expressa de la manera següent en unes i altres coordenades:

$$\int_V \Psi(x, y, z) \, dx dy dz = \int_V \bar{\Psi}(r, \theta, \varphi) r^2 \sin \theta \, dr d\theta d\varphi,$$

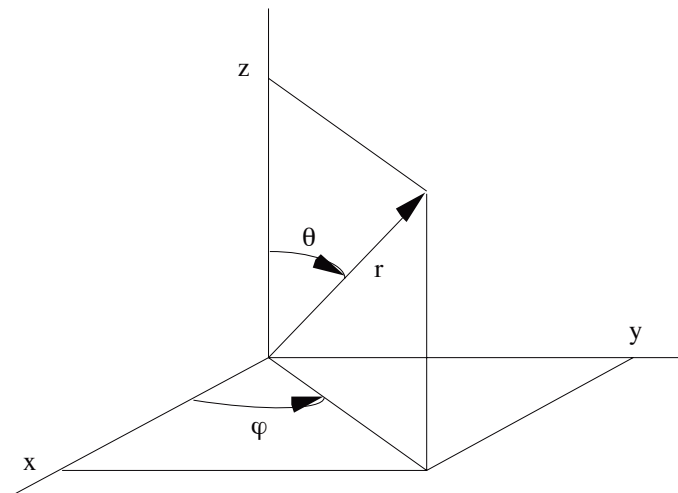


Figura B.1: Relació entre les coordenades esfèriques i les coordenades cartesianes.

on el volum V s'haurà d'especificar en les coordenades corresponents. Per exemple, si V és tot l'espai \mathcal{R}^3 ,

$$\int_{x=-\infty}^{\infty} \int_{y=-\infty}^{\infty} \int_{z=-\infty}^{\infty} \Psi(x, y, z) dx dy dz = \int_{r=0}^{\infty} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \bar{\Psi}(r, \theta, \varphi) r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi.$$

Un observable l'expressió en coordenades esfèriques del qual presenta un especial interès és el moment angular orbital d'una partícula. A l'exercici 2.19 (pàg. 41) s'ha obtingut l'expressió del component z :

$$\widehat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

i, de manera anàloga, es dedueixen les dels altres dos components:

$$\begin{aligned} \widehat{L}_x &= i\hbar \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\ \widehat{L}_y &= -i\hbar \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right). \end{aligned}$$

Sumant els quadrats dels tres operadors, s'obté, després d'una certa elaboració, l'expressió per a \widehat{L}^2 :

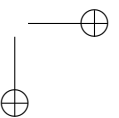
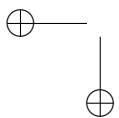
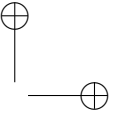
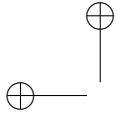
$$\widehat{L}^2 = -\hbar^2 \left\{ \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\}. \quad (\text{B.2})$$

L'expressió de l'operador ∇^2 en coordenades esfèriques es pot obtenir a partir de la seva expressió en coordenades cartesianes aplicant la regla de la cadena. El

resultat que s'obté és:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r^2 \hbar^2} \widehat{L}^2, \quad (\text{B.3})$$

on \widehat{L}^2 ve donat per l'eq. (B.2).



Apèndix C

Espais vectorials

Direm que un conjunt \mathcal{K} , els elements del qual anomenarem *escalars*, té una estructura de *cos commutatiu* quan s’hi han definit dues operacions internes, la *suma o addició d’escalars* (+) i el *producte o multiplicació d’escalars* (que designarem per juxtaposició dels símbols que representen els elements a multiplicar) de tal manera que:

- la suma d’escalars és associativa, commutativa i té un element neutre (0) i un altre de simètric ($-\lambda$):

$$\text{i) } (\lambda + \mu) + \nu = \lambda + (\mu + \nu) \quad \forall \lambda, \mu, \nu \in \mathcal{K}$$

$$\text{ii) } \lambda + \mu = \mu + \lambda \quad \forall \lambda, \mu \in \mathcal{K}$$

$$\text{iii) } \lambda + 0 = \lambda \quad \forall \lambda \in \mathcal{K}$$

$$\text{iv) } \forall \lambda \in \mathcal{K} \quad \exists \mu / \lambda + \mu = 0 \quad (\mu \equiv -\lambda);$$

- el producte és associatiu, commutatiu, té un element neutre (1) i un altre de simètric (λ^{-1}), i és distributiu respecte de la suma:

$$\text{i) } (\lambda \mu) \nu = \lambda (\mu \nu) \quad \forall \lambda, \mu, \nu \in \mathcal{K}$$

$$\text{ii) } \lambda \mu = \mu \lambda \quad \forall \lambda, \mu \in \mathcal{K}$$

$$\text{iii) } \lambda 1 = \lambda \quad \forall \lambda \in \mathcal{K}$$

$$\text{iv) } \forall \lambda \in \mathcal{K}, \lambda \neq 0 \quad \exists \mu / \lambda \mu = 1 \quad (\mu \equiv \lambda^{-1})$$

$$\text{v) } \lambda (\mu + \nu) = \lambda \mu + \lambda \nu \quad \forall \lambda, \mu, \nu \in \mathcal{K}.$$

És immediat comprovar que els conjunts de nombres racionals, reals i complexos amb les operacions convencionals de suma i producte tenen una estructura de cos commutatiu. Anomenarem indistintament escalars o nombres als elements d’aquests conjunts.

Direm que un conjunt \mathcal{V} , els elements del qual anomenarem *vectors*, té una estructura d’*espai vectorial* sobre el cos commutatiu \mathcal{K} quan està dotat d’una

operació interna, la *suma* o *addició de vectors* (que designarem amb la mateixa notació que la suma d'escalars, +) i una aplicació de $\mathcal{K} \times \mathcal{V}$ en \mathcal{V} , el *producte* o *multiplicació d'escalars per vectors* (que designarem per juxtaposició dels símbols que representen els elements a multiplicar), que compleixen les condicions següents:

- la suma de vectors és associativa, commutativa i té element neutre (0) i element simètric ($-\Psi$):

$$\text{i) } (\Psi + \Phi) + \Omega = \Psi + (\Phi + \Omega) \quad \forall \Psi, \Phi, \Omega \in \mathcal{V}$$

$$\text{ii) } \Psi + \Phi = \Phi + \Psi \quad \forall \Psi, \Phi \in \mathcal{V}$$

$$\text{iii) } \Psi + 0 = \Psi \quad \forall \Psi \in \mathcal{V}$$

$$\text{iv) } \forall \Psi \in \mathcal{V} \quad \exists \Phi / \Psi + \Phi = 0 \quad (\Phi \equiv -\Psi);$$

- el producte d'escalars per vectors és associatiu, distributiu i té element neutre (1):

$$\text{i) } \lambda(\mu\Psi) = (\lambda\mu)\Psi \quad \forall \lambda, \mu \in \mathcal{K} \quad \forall \Psi \in \mathcal{V}$$

$$\text{ii) } \lambda(\Psi + \Phi) = \lambda\Psi + \lambda\Phi \quad \forall \lambda \in \mathcal{K} \quad \forall \Psi, \Phi \in \mathcal{V}$$

$$\text{iii) } (\lambda + \mu)\Psi = \lambda\Psi + \mu\Psi \quad \forall \lambda, \mu \in \mathcal{K} \quad \forall \Psi \in \mathcal{V}$$

$$\text{iv) } 1\Psi = \Psi \quad \forall \Psi \in \mathcal{V}.$$

Una *combinació lineal* dels vectors $\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_m$ és una suma d'aquests multiplicats per sengles elements de \mathcal{K} , que anomenarem els *coeficients* $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_m$ de la combinació lineal:

$$\lambda_1\Psi_1 + \lambda_2\Psi_2 + \dots + \lambda_m\Psi_m = \sum_{i=1}^m \lambda_i\Psi_i.$$

Un *subespai vectorial* de \mathcal{V} és un subconjunt de \mathcal{V} no buit tal que qualsevol combinació lineal d'elements del subconjunt és també un element del subconjunt. El subespai vectorial format per totes les combinacions lineals d'un subconjunt no buit de \mathcal{V} es denomina subespai *engendrat* per aquest subconjunt.

Direm que els elements $\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_m$ no nuls d'un espai vectorial són *linealment independents* (o simplement *independents*) quan l'única combinació lineal d'ells que produeix el vector zero és la que té tots els coeficients nuls:

$$\lambda_1\Psi_1 + \lambda_2\Psi_2 + \dots + \lambda_m\Psi_m = 0 \quad \Rightarrow \quad \lambda_1 = \lambda_2 = \dots = \lambda_m = 0.$$

És suficient que algun d'aquests coeficients no s'anul·li, per exemple, λ_i , perquè els vectors formin un conjunt linealment dependent, cas en què podrem expressar el vector Ψ_i com a combinació lineal dels restants:

$$\Psi_i = \frac{1}{\lambda_i} (\lambda_1\Psi_1 + \dots + \lambda_{i-1}\Psi_{i-1} + \lambda_{i+1}\Psi_{i+1} + \dots + \lambda_m\Psi_m).$$

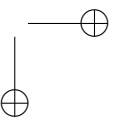
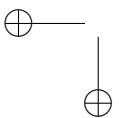
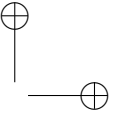
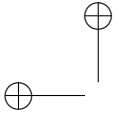
En particular, si dos vectors són linealment dependents, podrem expressar un d'ells com el producte d'un escalar per l'altre:

$$\lambda_1 \Psi_1 + \lambda_2 \Psi_2 = 0 \quad \text{amb} \quad \lambda_1 \neq 0 \quad \Rightarrow \quad \Psi_1 = -\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \Psi_2.$$

Direm que un conjunt de vectors $\{\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_m\}$ d'un espai vectorial \mathcal{V} és *complet* o que forma una *base* de l'espai quan són linealment independents i no es poden ampliar per formar un conjunt d' $m + 1$ elements linealment independents. Dit d'una altra manera, qualsevol altre vector de l'espai és linealment dependent dels m vectors de la base i, per tant, es podrà expressar com a combinació lineal d'aquests:

$$\Psi = \sum_{i=1}^m \lambda_i \Psi_i \quad \forall \Psi \in \mathcal{V}.$$

És fàcil comprovar que totes les bases d'un espai vectorial tenen el mateix nombre d'elements, nombre que es coneix com a *dimensió de l'espai*.



Apèndix D

Relacions trigonomètriques

$$\sin^2 \alpha + \cos^2 \alpha = 1$$

$$\sin(\alpha \pm \beta) = \sin \alpha \cos \beta \pm \cos \alpha \sin \beta$$

$$\cos(\alpha \pm \beta) = \cos \alpha \cos \beta \mp \sin \alpha \sin \beta$$

$$\sin \alpha \pm \sin \beta = 2 \sin \frac{\alpha \pm \beta}{2} \cos \frac{\alpha \mp \beta}{2}$$

$$\cos \alpha + \cos \beta = 2 \cos \frac{\alpha + \beta}{2} \cos \frac{\alpha - \beta}{2}$$

$$\cos \alpha - \cos \beta = -2 \sin \frac{\alpha + \beta}{2} \sin \frac{\alpha - \beta}{2}$$

$$\sin \alpha \sin \beta = \frac{1}{2} [\cos(\alpha - \beta) - \cos(\alpha + \beta)]$$

$$\cos \alpha \cos \beta = \frac{1}{2} [\cos(\alpha - \beta) + \cos(\alpha + \beta)]$$

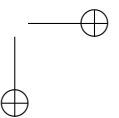
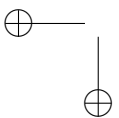
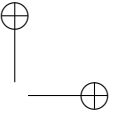
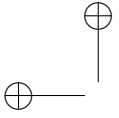
$$\sin \alpha \cos \beta = \frac{1}{2} [\sin(\alpha - \beta) + \sin(\alpha + \beta)]$$

$$\sin 2\alpha = 2 \sin \alpha \cos \alpha$$

$$\cos 2\alpha = \cos^2 \alpha - \sin^2 \alpha$$

$$2 \sin^2 \alpha = 1 - \cos 2\alpha \tag{D.1}$$

$$2 \cos^2 \alpha = 1 + \cos 2\alpha$$



Apèndix E

Integrands parells i senars

Direm que una funció d'una variable x és *parella* si compleix la condició

$$f_p(-x) = f_p(x).$$

Exemples de funcions parelles en són x^2 , $\cos x$, $\frac{\sin x}{x}$, $|x|$, e^{-x^2} , etc. (fig. E.1 a). Anàlogament, direm que una funció d'una variable x és *senar* si compleix la condició

$$f_i(-x) = -f_i(x). \tag{E.1}$$

Exemples de funcions senars en són $\frac{1}{x}$, $\sin x$, $\tan x$, $x \cos x$, xe^{-x^2} , etc. (fig. E.1 b). Si no es compleix cap de les condicions anteriors, direm que la funció no té paritat definida, com passa amb $\ln x$, $a + bx$, $\sin x + \cos x$, e^x , etc. (fig. E.1 c).

Les integrals de funcions senars amb límits d'integració simètrics respecte de l'origen ($x = 0$) s'anul·len

$$\int_{-a}^a f_i(x) dx = 0. \tag{E.2}$$

⇒ Per comprovar-ho, separarem l'interval d'integració en dos trams simètrics respecte de l'origen:

$$\int_{-a}^a f_i(x) dx = \int_{-a}^0 f_i(x) dx + \int_0^a f_i(x) dx$$

i farem el canvi $x \rightarrow -x$ en una de les integrals:

$$\int_{-a}^a f_i(x) dx = \int_a^0 f_i(-x) d(-x) + \int_0^a f_i(x) dx;$$

intercanviant els límits d'aquesta integral i tenint en compte que $d(-x) = -dx$, juntament amb la condició (E.1), obtenim, finalment,

$$\int_{-a}^a f_i(x) dx = - \int_0^a f_i(x) dx + \int_0^a f_i(x) dx = 0.$$

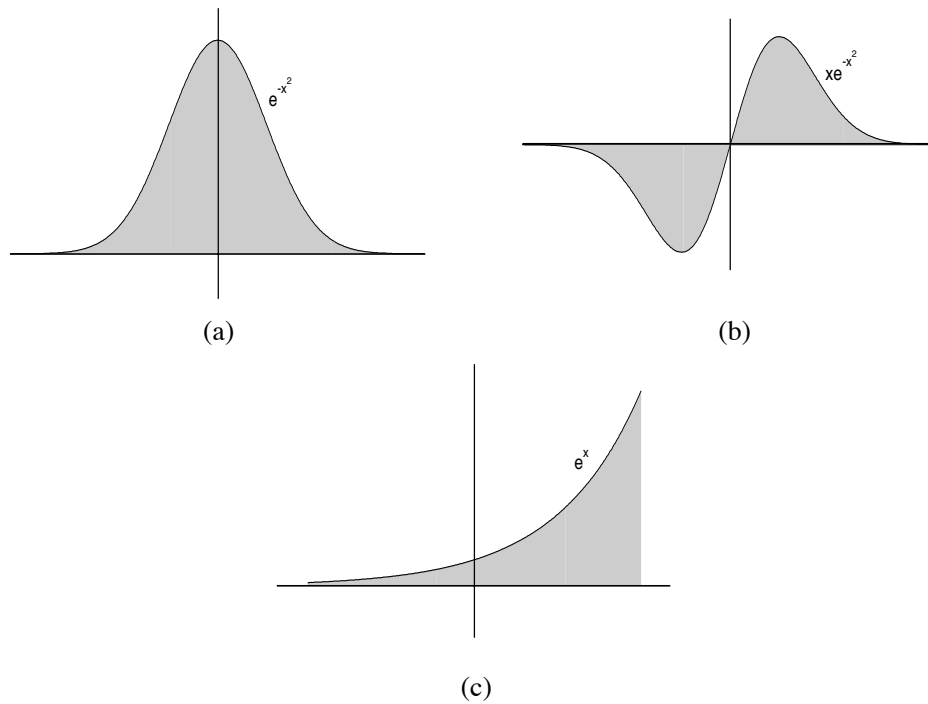


Figura E.1: Un exemple de funció parella (a), un de funció senar (b), i un de funció que no té paritat definida (c).

Les integrals de funcions parelles amb límits d'integració simètrics respecte de l'origen compleixen la relació següent:

$$\boxed{\int_{-a}^a f_p(x) dx = 2 \int_0^a f_p(x) dx}. \quad (\text{E.3})$$

⇒ La comprovació d'aquesta relació segueix els mateixos passos que la de l'equació (E.2):

$$\begin{aligned} \int_{-a}^a f_p(x) dx &= \int_{-a}^0 f_p(x) dx + \int_0^a f_p(x) dx \\ &= \int_a^0 f_p(-x) d(-x) + \int_0^a f_p(x) dx \\ &= \int_0^a f_p(x) dx + \int_0^a f_p(x) dx \\ &= 2 \int_0^a f_p(x) dx. \end{aligned}$$

La interpretació gràfica dels resultats (E.2) i (E.3) és simple: donada una integral amb límits $(-a, a)$ simètrics respecte de l'origen i integrand $f(x)$ parell o senar, l'àrea compresa entre la corba $f(x)$ i l'eix d'abscisses en l'interval $(0, a)$ té la mateixa magnitud que l'àrea compresa entre $f(x)$ i l'eix d'abscisses en l'interval $(-a, 0)$. Així doncs, les integrals corresponents, $\int_0^a f(x)dx$ i $\int_{-a}^0 f(x)dx$, tindran el mateix valor absolut, però així com en el cas d'una funció parella tenen, a més, el mateix signe, en el d'una funció senar tenen signes oposats i la seva suma és nul·la. Per descomptat, pot ocórrer que s'anul·li la integral d'una funció parella entre límits simètrics respecte de l'origen; per exemple, la integral extesa a tot l'espai del producte de les funcions Φ_0 i Φ_2 d'un oscil·lador harmònic unidimensional (eqs. 3.29 i 3.31).

Les equacions (E.2) i (E.3) es poden utilitzar també per simplificar integrals múltiples. Per exemple, si una funció de les variables x, y i z és senar respecte de la primera d'aquestes:

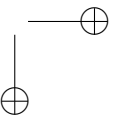
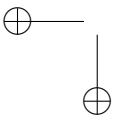
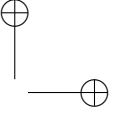
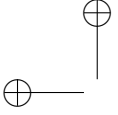
$$F(x, y, z) = -F(-x, y, z),$$

la seva integral sobre un paral·lelepíped rectangle amb les cares perpendiculars a l'eix x disposades simètricament respecte de l'origen serà nul·la:

$$\int_{x=-a}^a \int_{y=b}^c \int_{z=d}^e F(x, y, z) dx dy dz = \int_{y=b}^c \int_{z=d}^e \left[\int_{x=-a}^a F(x, y, z) dx \right] dy dz = 0.$$

En particular, si $F(x, y, z)$ és senar respecte de qualsevol de les seves variables,

$$\int_{\mathcal{R}^{3n}} F(x, y, z) dx dy dz = 0.$$



Apèndix F

Integrals resoltes

$$\int x^2 e^{ax} dx = e^{ax} \left(\frac{x^2}{2} - \frac{2x}{a^2} + \frac{2}{a^3} \right) \quad (\text{F.1})$$

$$\int_t^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}} e^{-at} \left(1 + at + \frac{a^2 t^2}{2!} + \dots + \frac{a^n t^n}{n!} \right) \quad \text{amb } n = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{F.2})$$

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^1 e^{-x^2} dx = 0,84270 \quad (\text{F.3})$$

$$\int_0^\infty e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad (\text{F.4})$$

$$\int_0^\infty x^{2n} e^{-ax^2} dx = \frac{1 \times 3 \dots \times (2n-1)}{2^{n+1}} \sqrt{\frac{\pi}{a^{2n+1}}} \quad \text{amb } n = 1, 2, 3, \dots \quad (\text{F.5})$$

$$\int_0^\infty x^{2n+1} e^{-ax^2} dx = \frac{n!}{2a^{n+1}} \quad \text{amb } n = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{F.6})$$

$$\int \sin^n ax dx = -\frac{\sin^{n-1} ax \cos ax}{na} + \frac{n-1}{n} \int \sin^{n-2} ax dx \quad \text{amb } n = 2, 3, 4, \dots \quad (\text{F.7})$$

$$\int \cos^n ax dx = \frac{\cos^{n-1} ax \sin ax}{na} + \frac{n-1}{n} \int \cos^{n-2} ax dx \quad \text{amb } n = 2, 3, 4, \dots \quad (\text{F.8})$$

$$\int_0^\infty \frac{\sin^2 ax}{x^2} dx = \frac{\pi a}{2} \quad (\text{F.9})$$

$$\int x \cos ax dx = \frac{1}{a^2} \cos ax + \frac{x}{a} \sin ax \quad (\text{F.10})$$

$$\int x \sin^2 ax dx = \frac{x^2}{4} - \frac{x \sin 2ax}{4a} - \frac{\cos 2ax}{8a^2} \quad (\text{F.11})$$

$$\int x^2 \sin^2 ax \, dx = \frac{x^3}{6} - \left(\frac{x^2}{4a} - \frac{1}{8a^3} \right) \sin 2ax - \frac{x \cos 2ax}{4a^2} \quad (\text{F.12})$$

Apèndix G

Funcions d'operadors

Per als observables amb una dependència respecte de les coordenades cartesianes de posició i/o moment que es redueix a productes entre aquestes variables, la construcció dels operadors quàntics associats pot donar lloc a operadors no hermítics si no s'efectua de la manera adient. Per exemple, podria pensar-se que l'operador associat a l'observable clàssic

$$A = xp_x \tag{G.1}$$

és

$$\widehat{A} = \widehat{x}\widehat{p}_x,$$

però aquest operador no compleix el requisit d'hermiticitat:

$$\langle \Psi | \widehat{x}\widehat{p}_x | \Phi \rangle = \langle \widehat{x}\Psi | \widehat{p}_x | \Phi \rangle = \langle \widehat{p}_x \widehat{x}\Psi | \Phi \rangle \neq \langle \widehat{x}\widehat{p}_x \Psi | \Phi \rangle,$$

ja que $\widehat{p}_x \widehat{x} \neq \widehat{x}\widehat{p}_x$ (vegeu l'eq. (3.51)). En canvi, és immediat comprovar que sí el compleix l'operador

$$\widehat{A}' = \frac{1}{2} (\widehat{x}\widehat{p}_x + \widehat{p}_x \widehat{x}),$$

que també correspon a l'observable clàssic A , ja que aquest pot expressar-se en la forma següent, equivalent a (G.1):

$$A = \frac{1}{2} (xp_x - p_x x).$$

Per poder aplicar el segon postulat a observables amb una dependència respecte de posicions i moments que inclogui funcions més complicades, hem de saber com es defineixen, en general, les funcions d'operadors. Ens limitarem a les funcions *analítiques*, és a dir, les funcions que admeten un desenvolupament en sèrie de potències:

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} f^{(n)}(0) x^n,$$

on $f^{(n)}(0) \equiv \left(\frac{d^n f(x)}{dx^n} \right)_{x=0}$.

Considerem un observable clàssic B que depèn d'un altre observable A (que en el nostre cas serà una posició o un moment) a través d'una funció analítica f :

$$B = f(A).$$

L'operador \widehat{B} associat a l'observable B es defineix substituint A per \widehat{A} en el desenvolupament en sèrie d' $f(A)$:

$$\widehat{B} \equiv f(\widehat{A}) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} f^{(n)}(0) \widehat{A}^n. \quad (\text{G.2})$$

☞ Per exemple, per obtenir l'expressió de l'operador associat a l'observable clàssic e^{p_x} començarem per desenvolupar en sèrie aquesta expressió:

$$e^{p_x} = 1 + p_x + \frac{1}{2} p_x^2 + \dots$$

i, a continuació, aplicarem la fórmula (G.2):

$$\widehat{e^{p_x}} = 1 + \widehat{p_x} + \frac{1}{2} \widehat{p_x}^2 + \dots$$

Com que $\widehat{p_x} = -i\hbar(\partial/\partial x)$, tindrem, finalment,

$$\widehat{e^{p_x}} = 1 - i\hbar \frac{\partial}{\partial x} - \hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \dots$$

En el cas de les funcions de l'operador posició \widehat{x} , el fet que aquest sigui multiplicatiu fa que també ho siguin les seves funcions analítiques:

$$f(\widehat{x})\Psi = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} f^{(n)}(0) \widehat{x}^n \Psi = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} f^{(n)}(0) x^n \Psi = f(x)\Psi. \quad (\text{G.3})$$

☞ Així, podem obtenir l'operador que correspon a l'energia potencial clàssica de dues càrregues puntuals q_1 i q_2 separades per una distància r (per exemple, un àtom d'hidrogen):

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r} = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$$

aplicant el resultat (G.3) a cada una de les tres coordenades cartesianes que determinen la posició relativa de les partícules:¹

$$\widehat{V}\Psi = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \Psi = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r} \Psi.$$

Generalitzant aquest resultat, l'operador que correspon a la coordenada radial r és l'operador multiplicatiu $r \times$, malgrat que no es tracti d'una coordenada cartèsiana de posició (vegeu el primer postulat).

¹Estrictament, V és una funció analítica d' x , y i z en tots els punts de l'espai excepte en l'origen de coordenades, punt en què la funció no és derivable.

Teorema 12 Si f és una funció analítica real de variable real,

$$[\hat{A}, f(\hat{A})] = 0. \tag{G.4}$$

⇒ Aquest teorema és una conseqüència immediata de la linealitat dels operadors (eqs. 2.26 i 2.27):

$$\hat{A}f(\hat{A}) = \hat{A} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} f^{(n)}(0) \hat{A}^n = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} f^{(n)}(0) \hat{A}^n \hat{A} = f(\hat{A}).$$

☞ Per exemple, els operadors associats a energies potencials que depenguin només de les posicions commutaran amb els operadors associats a aquestes.

L'eq. (G.4) és un cas particular d'un teorema més general que enunciarem sense demostració (vegeu [Galindo] §2.12):

Teorema 13 Si \hat{A} i \hat{B} són dos operadors que compleixen

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

i f és una funció analítica real de variable real, es compleix

$$[\hat{A}, f(\hat{B})] = [\hat{A}, \hat{B}] \frac{df(\hat{B})}{d\hat{B}}. \tag{G.5}$$

Teorema 14 Si $f(x)$ és una funció analítica real de variable real i Ψ és una funció pròpia de l'operador \hat{A} amb valor propi a , Ψ serà també una funció pròpia de l'operador $f(\hat{A})$ i el seu valor propi serà $f(a)$.

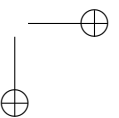
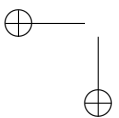
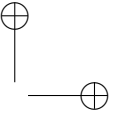
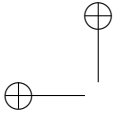
⇒ La comprovació formal d'aquest resultat és immediata: si $\hat{A}\Psi = a\Psi$,

$$f(\hat{A})\Psi = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} f^{(n)}(0) \hat{A}^n \Psi = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} f^{(n)}(0) a^n \Psi = f(a)\Psi.$$

☞ Per exemple, les funcions pròpies de l'operador moment lineal d'una partícula restringida a moure's en una direcció:

$$\hat{p}_x e^{ikx} = \hbar k e^{ikx}$$

seran també pròpies de l'operador energia cinètica ($\hat{T} = \hat{p}^2/2m$) amb valors propis $\hbar^2 k^2/2m$.



Apèndix H

Partícula en una zona de potencial constant

Considerarem en primer lloc el cas en què el potencial sigui nul. Llavors el hamiltonià es redueix a l'operador d'energia cinètica i l'equació de Schrödinger coincideix amb l'equació de valors propis d'aquest operador:

$$\hat{T}\Psi = T\Psi.$$

Si el moviment de la partícula està restringit a l'eix x , aquesta equació es pot expressar en la forma:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} - T\Psi(x) = 0. \quad (\text{H.1})$$

Es tracta d'una equació diferencial de segon ordre (ja que no té derivades de $\Psi(x)$ d'ordre superior a 2), lineal amb coeficients constants (combinació lineal de la funció $\Psi(x)$ i de les seves derivades) i homogènia (no té cap terme independent $b(x)$). Per ser lineal i homogènia, qualsevol combinació lineal de solucions és alhora una nova solució i, per ser de segon ordre, la solució general ha de contenir dues constants arbitràries, de manera que n'hi haurà prou amb trobar dues solucions particulars, $\Psi_1(x)$ i $\Psi_2(x)$, independents entre si (és a dir, que una no sigui un múltiple de l'altra) per poder expressar la seva solució general en la forma

$$\Psi(x) = c_1\Psi_1(x) + c_2\Psi_2(x).$$

Per tenir coeficients constants sempre existeixen solucions de la forma $\Psi(x) = e^{cx}$; en efecte, substituint aquesta funció en (H.1), s'obté:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}c^2 - T\right)e^{cx} = 0, \quad (\text{H.2})$$

d'on es dedueixen dos valors possibles per a c :

$$c = \pm i \frac{\sqrt{2mT}}{\hbar} = \pm ik$$

amb

$$k = \frac{\sqrt{2mT}}{\hbar}.$$

Per a cada valor de c s'obté una solució particular de l'equació:

$$\Psi_1(x) = e^{ikx}, \quad \Psi_2(x) = e^{-ikx}$$

i, com que les dues solucions així obtingudes són independents entre si (e^{ikx} no és múltiple d' e^{-ikx}), podem afirmar que cada valor propi

$$T = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

és doblement degenerat, o que les funcions e^{ikx} i e^{-ikx} són degenerades entre si respecte de l'operador \hat{T} . La solució general de l'eq. (H.1) per a un valor determinat de T serà, doncs,

$$\Psi(x) = c_1 e^{ikx} + c_2 e^{-ikx} \quad \text{amb} \quad k = \frac{\sqrt{2mT}}{\hbar}. \quad (\text{H.3})$$

L'equació de Schrödinger d'una partícula restringida a moure's segons la direcció de l'eix x , en una zona amb energia potencial V_0 constant:

$$(\hat{T} + V_0)\Psi(x) = E\Psi(x) \quad \text{amb} \quad E < V_0,$$

té la mateixa forma que (H.1), llevat de la substitució de la constant $-T$ per $V_0 - E$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + (V_0 - E)\Psi(x) = 0. \quad (\text{H.4})$$

Si l'energia de la partícula és més gran que V_0 , llavors $V_0 - E$ és positiu i aquesta equació tindrà les mateixes solucions que l'equació (H.1), tret de la substitució abans esmentada. Si $E < V_0$, el mateix raonament que s'ha emprat per abordar la resolució de l'eq. (H.1) condueix ara a

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} c^2 + V_0 - E\right) e^{cx} = 0$$

en lloc de l'eq. (H.2), d'on es dedueix que la solució general de l'eq. (H.4) és una combinació lineal d'exponencials reals:

$$c = \pm \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar},$$

és a dir,

$$\Psi(x) = c_1 e^{kx} + c_2 e^{-kx} \quad \text{amb} \quad k = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}. \quad (\text{H.5})$$

Apèndix I

Mètode d’ortogonalització d’Schmidt

Donat un conjunt de vectors linealment independents d’un espai de Hilbert $\{\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_d\}$, és sempre possible substituir-lo per un nou conjunt ortogonal $\{\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_d\}$ de vectors que són combinacions lineals dels primers, procés que anomenarem *ortogonalització* del conjunt $\{\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_d\}$.

Una forma senzilla de dur a terme l’ortogonalització consisteix a restar a cada element del conjunt inicial les seves projeccions sobre els elements anteriors prèviament ortogonalitzats, procediment conegut com a *mètode d’ortogonalització d’Schmidt*. La interpretació geomètrica d’aquest procediment es visualitza fàcilment aplicant-lo a l’ortogonalització, segons el producte escalar ordinari, de tres vectors linealment independents $\{\vec{V}_1, \vec{V}_2, \vec{V}_3\}$ d’ \mathcal{R}^3 (fig. I.1). La projecció del vector \vec{V}_2 sobre la direcció de \vec{V}_1 és un vector de mòdul igual al producte escalar del vector unitari $\vec{u}_1 \equiv \vec{V}_1/|\vec{V}_1|$ per \vec{V}_2 . Si restem aquesta projecció del vector \vec{V}_2 , obtenim un nou vector \vec{W}_2 ortogonal a \vec{V}_1 :

$$\vec{W}_2 = \vec{V}_2 - (\vec{u}_1 \cdot \vec{V}_2)\vec{u}_1 = \vec{V}_2 - \frac{(\vec{V}_1 \cdot \vec{V}_2)\vec{V}_1}{|\vec{V}_1|^2}.$$

En efecte,

$$\vec{V}_1 \cdot \vec{W}_2 = \vec{V}_1 \cdot \vec{V}_2 - \frac{(\vec{V}_1 \cdot \vec{V}_2)\vec{V}_1 \cdot \vec{V}_1}{|\vec{V}_1|^2} = 0.$$

Anàlogament, si restem de \vec{V}_3 les seves projeccions sobre \vec{V}_1 i \vec{W}_2 (o, el que és el mateix, la seva projecció sobre el pla engendrat per aquests vectors), obtindrem un nou vector \vec{W}_3 ortogonal als anteriors:

$$\vec{W}_3 = \vec{V}_3 - \frac{(\vec{V}_1 \cdot \vec{V}_3)\vec{V}_1}{|\vec{V}_1|^2} - \frac{(\vec{W}_2 \cdot \vec{V}_3)\vec{W}_2}{|\vec{W}_2|^2}.$$

La generalització a espais de funcions de dimensió arbitrària és immediata: donat un conjunt $\{\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_d\}$ de vectors linealment independents, es pot obtenir

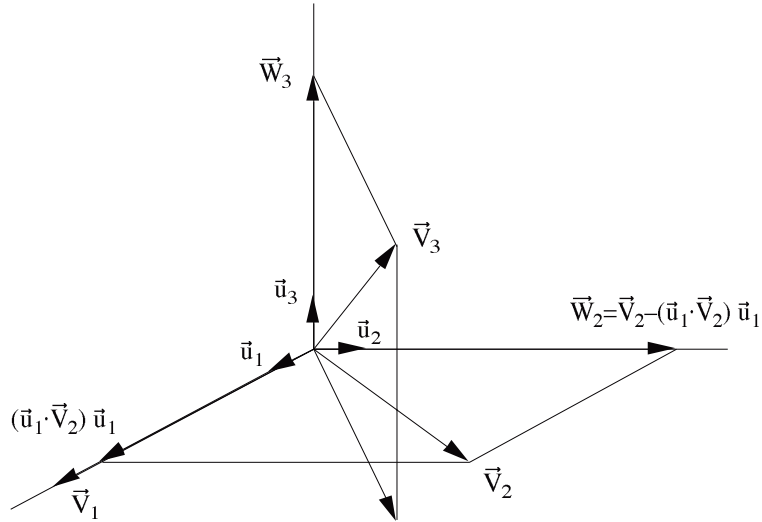


Figura I.1: Ortogonalització de tres vectors d' \mathcal{R}^3 .

un nou conjunt $\{\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_d\}$ ortogonal de la forma següent:

$$\begin{aligned} \Phi_1 &= \Psi_1 \\ \Phi_2 &= \Psi_2 - \frac{\langle \Phi_1 | \Psi_2 \rangle \Phi_1}{\langle \Phi_1 | \Phi_1 \rangle} \\ &\dots \\ \Phi_d &= \Psi_d - \frac{\langle \Phi_1 | \Psi_d \rangle \Phi_1}{\langle \Phi_1 | \Phi_1 \rangle} \dots - \frac{\langle \Phi_{d-1} | \Psi_d \rangle \Phi_{d-1}}{\langle \Phi_{d-1} | \Phi_{d-1} \rangle}. \end{aligned}$$

Si volem que el nou conjunt de funcions sigui ortonormal, només haurem de normalitzar les funcions Φ_j dividint cada una d'elles per la seva norma:

$$\Phi'_j = \frac{\Phi_j}{\sqrt{\langle \Phi_j | \Phi_j \rangle}}.$$

Apèndix J

Diagonalització de matrius

L'equació de valors propis d'un operador \hat{A} que opera en un espai de Hilbert de dimensió m :

$$\hat{A}\Psi_i = a_i\Psi_i \quad i = 1, \dots, m$$

es pot expressar en forma matricial (eq. 2.64):

$$\mathbf{A}\mathbf{c}_i = a_i\mathbf{S}\mathbf{c}_i \quad \text{amb } i = 1, \dots, m, \quad (\text{J.1})$$

on $A_{rs} \equiv \langle \Phi_r | \hat{A} \Phi_s \rangle$, $S_{rs} \equiv \langle \Phi_r | \Phi_s \rangle$, i

$$\Psi_i = \sum_{s=1}^m c_{si} \Phi_s \quad \text{amb } i = 1, \dots, m, \quad (\text{J.2})$$

sent $\{\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_m\}$ una base de l'espai de Hilbert. Les m equacions matricials (J.1) es poden agrupar en una sola introduint una matriu \mathbf{C} , de dimensions $m \times m$, les columnes de la qual siguin les matrius $\mathbf{c}_1, \mathbf{c}_2, \dots, \mathbf{c}_m$, i una matriu diagonal \mathbf{a} , els elements diagonals de la qual siguin els valors propis a_1, \dots, a_m :

$$\mathbf{AC} = \mathbf{SCa}. \quad (\text{J.3})$$

Les eqs. (J.2) es poden expressar en forma matricial introduint una matriu fila els elements de la qual siguin les funcions pròpies Ψ_i i una altra els elements de la qual siguin les funcions de base Φ_s :

$$(\Psi_1 \Psi_2 \dots \Psi_m) = (\Phi_1 \Phi_2 \dots \Phi_m) \mathbf{C}. \quad (\text{J.4})$$

D'aquesta manera es posa de manifest que \mathbf{C} és una *matriu de canvi de base*, que transforma la base inicialment escollida $\{\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_m\}$ en una nova base formada pels vectors propis d' \hat{A} : $\{\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_m\}$. La matriu \mathbf{C} ha de tenir inversa:

$$\mathbf{C}\mathbf{C}^{-1} = \mathbf{C}^{-1}\mathbf{C} = \mathbf{1},$$

ja que transforma un conjunt d' m funcions linealment independents en un altre conjunt d' m funcions que també ho són. En efecte, si multipliquem ambdós membres de l'eq. (J.4) per la dreta per \mathbf{C}^{-1} , obtenim la transformació inversa:

$$(\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_m) = (\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_m) \mathbf{C}^{-1}.$$

Si l'operador \hat{A} és hermític, les seves funcions pròpies es poden escollir ortonormals (teorema 4, pàg. 48) i els coeficients de la matriu \mathbf{C} compliran la condició:

$$\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m c_{ri}^* S_{rs} c_{sj} = \delta_{ij}, \quad \text{amb } i, j = 1, 2, \dots, m. \quad (\text{J.5})$$

La matriu *adjunta* de \mathbf{C} (\mathbf{C}^\dagger) es defineix com la seva transposta conjugada:

$$\mathbf{C}^\dagger \equiv (\mathbf{C}^t)^*, \quad (\text{J.6})$$

de manera que podem expressar l'eq. (J.5) en la forma:

$$(\mathbf{C}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{C})_{ij} = \delta_{ij},$$

o, designant la matriu identitat $m \times m$ com $\mathbf{1}$,

$$\mathbf{C}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{C} = \mathbf{1}. \quad (\text{J.7})$$

Així doncs, podem multiplicar l'eq. (J.3) per l'esquerra per \mathbf{C}^\dagger per obtenir:

$$\mathbf{C}^\dagger \mathbf{A} \mathbf{C} = \mathbf{a}.$$

Aquest resultat es sol expressar dient que la matriu \mathbf{C} defineix una transformació que *diagonalitza* la matriu \mathbf{A} .

La matriu \mathbf{A} que representa un operador hermític \hat{A} complex

$$A_{rs} = \langle \Phi_r | \hat{A} \Phi_s \rangle = \langle \hat{A} \Phi_r | \Phi_s \rangle = \langle \Phi_s | \hat{A} \Phi_r \rangle^* = A_{sr}^*, \quad \text{amb } r, s = 1, 2, \dots, m;$$

és a dir, \mathbf{A} coincideix amb la seva matriu adjunta:

$$\mathbf{A} = (\mathbf{A}^t)^* = \mathbf{A}^\dagger. \quad (\text{J.8})$$

Les matrius que tenen aquesta propietat s'anomenen, com era d'esperar, *hermítiques*.

Si la base $\{\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_m\}$ és ortonormal ($\langle \Phi_r | \Phi_s \rangle = \delta_{rs}$), llavors

$$\mathbf{S} = \mathbf{1}$$

i l'eq. (J.1) es redueix a

$$\mathbf{A} \mathbf{c}_i = a_i \mathbf{c}_i \quad \text{amb } i = 1, \dots, m,$$

que és la forma habitual de l'equació de valors propis d'una matriu. L'eq. (J.7) es redueix llavors a

$$\mathbf{C}^\dagger \mathbf{C} = \mathbf{1}$$

i, multiplicant ambdós membres d'aquesta equació per la dreta per \mathbf{C}^{-1} ,

$$\mathbf{C}^\dagger = \mathbf{C}^{-1}. \quad (\text{J.9})$$

Les matrius en què la inversa coincideix amb la matriu adjunta s'anomenen *unitàries*. Les matrius unitàries es poden definir també com aquelles que transformen les bases ortonormals en noves bases ortonormals.

Una matriu *real* coincideix amb la seva conjugada ($\mathbf{A} = \mathbf{A}^*$); la seva adjunta coincidirà amb la seva transposada ($\mathbf{A}^\dagger = \mathbf{A}^t$) i la condició d'hermiticitat (J.8) es reduirà a

$$\mathbf{A} = \mathbf{A}^t,$$

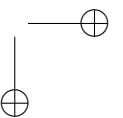
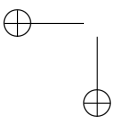
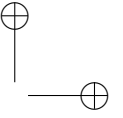
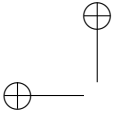
és a dir, una matriu hermítica i real és una matriu *simètrica*:

$$A_{rs} = A_{sr}, \quad \text{amb } r, s = 1, 2, \dots, m. \quad (\text{J.10})$$

La condició d'unitarietat (J.9) es redueix llavors a la condició d'*ortogonalitat*:

$$\mathbf{C}^t = \mathbf{C}^{-1}.$$

Així doncs, podem concloure que *les matrius hermítiques es poden diagonalitzar mitjançant matrius unitàries i les matrius reals simètriques es poden diagonalitzar mitjançant matrius reals ortogonals*. La diagonalització de matrius hermítiques i simètriques és un problema molt ben estudiat i existeixen algorismes numèrics molt eficients per resoldre'l.



Apèndix K

Matrius de rotació al voltant d'un eix

Considerem l'operador \widehat{R}_{z_α} , que produeix a cada vector d' \mathcal{R}^3 un gir d'angle α al voltant de l'eix z (fig. K.1):

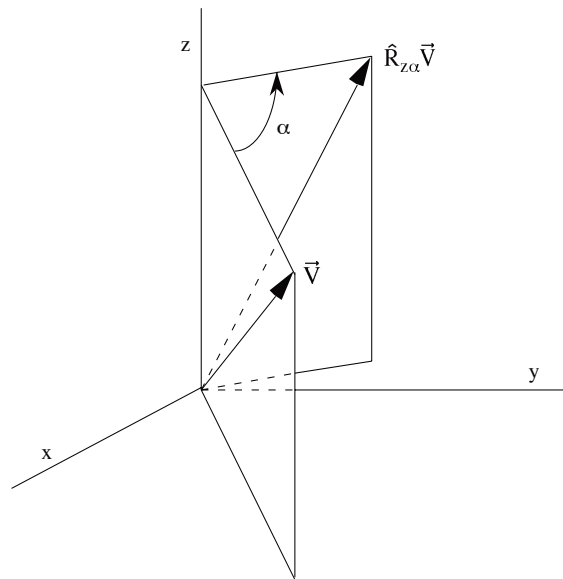


Figura K.1: Efecte de l'operador \widehat{R}_{z_α} sobre un vector d' \mathcal{R}^3 .

$$\widehat{R}_{z_\alpha} \vec{v} = \vec{v}'.$$

Tot operador queda determinat especificant com actua sobre qualsevol vector de l'espai, per la qual cosa n'hi haurà prou amb especificar com actua sobre els ele-

ments d’una base, per exemple, la base cartesiana $\{\vec{u}_x, \vec{u}_y, \vec{u}_z\}$ (fig. K.2):

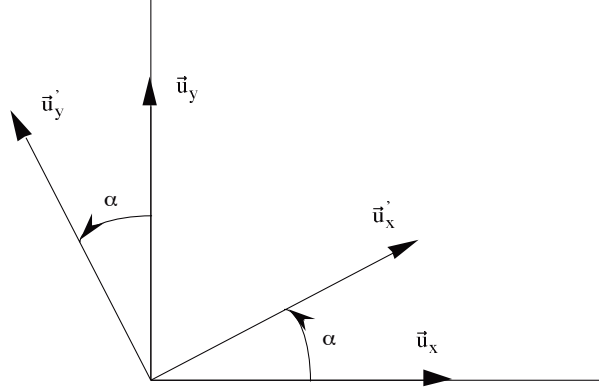


Figura K.2: Efecte de l’operador $\widehat{R}_{z\alpha}$ sobre els vectors de base \vec{u}_x i \vec{u}_y .

$$\begin{aligned} \widehat{R}_{z\alpha} \vec{u}_x &= \vec{u}_x \cos \alpha + \vec{u}_y \sin \alpha \equiv \vec{u}'_x \\ \widehat{R}_{z\alpha} \vec{u}_y &= -\vec{u}_x \sin \alpha + \vec{u}_y \cos \alpha \equiv \vec{u}'_y \\ \widehat{R}_{z\alpha} \vec{u}_z &= \vec{u}_z \equiv \vec{u}'_z. \end{aligned}$$

Els coeficients que defineixen els vectors de la base rotada en la base original es poden expressar com a productes escalars entre vectors d’una i altra base:

$$\begin{aligned} \vec{u}_x \cdot \vec{u}'_x &= \vec{u}_x \cdot \widehat{R}_{z\alpha} \vec{u}_x = \cos \alpha & \vec{u}_y \cdot \vec{u}'_x &= \vec{u}_y \cdot \widehat{R}_{z\alpha} \vec{u}_x = \sin \alpha & \vec{u}_z \cdot \vec{u}'_x &= \vec{u}_z \cdot \widehat{R}_{z\alpha} \vec{u}_x = 0 \\ \vec{u}_x \cdot \vec{u}'_y &= \vec{u}_x \cdot \widehat{R}_{z\alpha} \vec{u}_y = -\sin \alpha & \vec{u}_y \cdot \vec{u}'_y &= \vec{u}_y \cdot \widehat{R}_{z\alpha} \vec{u}_y = \cos \alpha & \vec{u}_z \cdot \vec{u}'_y &= \vec{u}_z \cdot \widehat{R}_{z\alpha} \vec{u}_y = 0 \\ \vec{u}_x \cdot \vec{u}'_z &= \vec{u}_x \cdot \widehat{R}_{z\alpha} \vec{u}_z = 0 & \vec{u}_y \cdot \vec{u}'_z &= \vec{u}_y \cdot \widehat{R}_{z\alpha} \vec{u}_z = 0 & \vec{u}_z \cdot \vec{u}'_z &= \vec{u}_z \cdot \widehat{R}_{z\alpha} \vec{u}_z = 1 \end{aligned} \quad (\text{K.1})$$

Aquestes equacions es poden agrupar en una sola equació matricial

$$\widehat{R}_{z\alpha} (\vec{u}_x \ \vec{u}_y \ \vec{u}_z) = (\vec{u}_x \ \vec{u}_y \ \vec{u}_z) \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = (\vec{u}_x \ \vec{u}_y \ \vec{u}_z) \mathbf{R}_{z\alpha},$$

on $\mathbf{R}_{z\alpha}$ és la *matriu que representa l’operador* $\widehat{R}_{z\alpha}$ en la base $\{\vec{u}_x, \vec{u}_y, \vec{u}_z\}$. El paral·lelisme entre les equacions (K.1) que defineixen els elements d’aquesta matriu i les que defineixen els elements de la matriu que representa un operador quàntic en una base de l’espai de Hilbert (eq. 2.51) és evident.

Apèndix L

Paquet d'ones lliure

En la secció 3.1 s'ha vist que la funció d'ona més general d'una partícula lliure es pot expressar en la forma (eq. 3.7)

$$\Psi(x; t) = \int_{-\infty}^{\infty} c(k) e^{-iE(k)t/\hbar} e^{ikx} dk, \quad (\text{L.1})$$

on

$$E(k) = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (\text{L.2})$$

i $c(k)$ és una funció de k que determina la contribució de cada funció d'ona estacionària e^{ikx} a la superposició (L.1). A continuació, veurem que aquesta funció $c(k)$ està relacionada amb la funció d'ona $\Psi(x; t)$ mitjançant una operació matemàtica anomenada transformada de Fourier.

La *transformada de Fourier* d'una funció $\Psi(x)$ és una funció $f(k)$ definida mitjançant la integral

$$f(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x) e^{-ikx} dx.$$

Al mateix temps, $\Psi(x)$ és l'*antitransformada de Fourier* d' $f(k)$:

$$\Psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(k) e^{ikx} dk. \quad (\text{L.3})$$

Es pot demostrar que les funcions $\Psi(x)$ i $f(k)$ compleixen la *identitat de Parseval*:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x)|^2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} |f(k)|^2 dk = 1.$$

Si comparem les eqs. (L.1) i (L.3), s'observa que, a cada instant t , $\sqrt{2\pi}c(k) e^{-iE(k)t/\hbar}$ és la transformada de Fourier de $\Psi(x; t)$. De la identitat de

Parseval es dedueix que, perquè estigui normalitzada la funció d'ona $\Psi(x; t)$, la funció $c(k)$ ha de complir la condició de normalització següent:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \left| \sqrt{2\pi} c(k) \right|^2 dk = 1, \quad (\text{L.4})$$

condició que es pot considerar com una extensió al cas continu de la condició que han de complir els coeficients c_k del desenvolupament d'una funció $\Psi(x)$ en una base ortonormal discreta $\{\Phi_k(x)\}$:

$$\sum_k |c_k|^2 = 1.$$

Expressant la transformada de Fourier de $\Psi(x; t)$ en funció del moment $p = \hbar k$, obtenim una funció

$$\tilde{\Psi}(p; t) \equiv \sqrt{\frac{2\pi}{\hbar}} c(p/\hbar) e^{-ip^2 t/2m\hbar}$$

que, com que conté la mateixa informació que $\Psi(x; t)$, constitueix una forma alternativa de representar l'estat del sistema. És la *funció d'ona en la representació de moments*, i el seu mòdul al quadrat $|\tilde{\Psi}(p; t)|^2$ és la densitat de probabilitat associada al moment. La condició de normalització (L.4) expressada en funció de $\tilde{\Psi}(p; t)$ i de $p = \hbar k$ és

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\tilde{\Psi}(p; t)|^2 dp = 1.$$

$\Psi(x; t)$, en canvi, és la *funció d'ona en la representació de posicions*.

Un *paquet gaussià* és un tipus particular de funció d'ona en què la funció $c(k)$ és una gaussiana:

$$c(k) = \left(\frac{a^2}{2\pi^3} \right)^{1/4} e^{-a^2(k-k_0)^2}, \quad (\text{L.5})$$

on a és una constant amb unitats de longitud que, com veurem més endavant, determina l'*amplada del paquet* a l'instant $t = 0$. Aquesta funció $c(k)$ compleix la condició de normalització (L.4):

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \left| \sqrt{2\pi} c(k) \right|^2 dk &= \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{2a^2}{\pi} \right)^{1/2} e^{-2a^2(k-k_0)^2} dk \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{2a^2}{\pi} \right)^{1/2} e^{-2a^2 l^2} dl = 1, \end{aligned}$$

on hem introduït el canvi de variable

$$l \equiv k - k_0 \quad (\text{L.6})$$

i hem utilitzat l'eq. (F.4). La funció d'ona en la representació de moments serà, doncs,

$$\tilde{\Psi}(p; t) = \left(\frac{2a^2}{\pi\hbar^2} \right)^{1/4} e^{-a^2(p-p_0)^2/\hbar^2} e^{-ip^2 t/2m\hbar} \quad (\text{L.7})$$

i la densitat de probabilitat associada al moment tindrà la forma d'una gaussiana amb el seu màxim centrat a p_0 (fig. L.1):

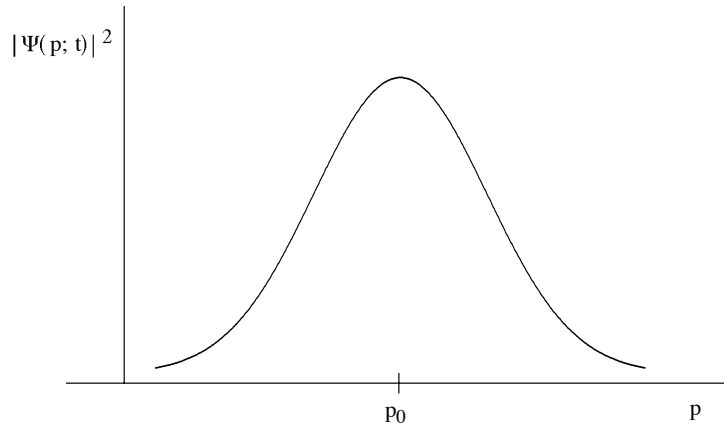


Figura L.1: Densitat de probabilitat associada al moment (L.8).

$$|\tilde{\Psi}(p; t)|^2 = \left(\frac{2a^2}{\pi\hbar^2}\right)^{1/2} e^{-2a^2(p-p_0)^2/\hbar^2}, \quad (\text{L.8})$$

és a dir, decaurà exponencialment a mesura que p s'allunyi de p_0 .

Anem a trobar una expressió explícita per a la funció d'ona en la representació de posicions d'un paquet gaussià a l'instant inicial, $\Psi(x; 0)$. Per fer-ho hem de resoldre la integral (L.1) amb $c(k)$ donat per l'expressió (L.5). Introduint de nou el canvi de variable (L.6):

$$\begin{aligned} \Psi(x; 0) &= \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{a^2}{2\pi^3}\right)^{1/4} e^{-a^2(k-k_0)^2} e^{ikx} dk = \left(\frac{a^2}{2\pi^3}\right)^{1/4} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-a^2l^2} e^{i(l+k_0)x} dl \\ &= \left(\frac{a^2}{2\pi^3}\right)^{1/4} e^{ik_0x} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-a^2l^2+ilx} dl \end{aligned}$$

i, a continuació, el canvi

$$\begin{aligned} u &\equiv al - \frac{ix}{2a}, & du &= adl, \\ u^2 &= a^2l^2 - ilx - \frac{x^2}{4a^2}, \\ -a^2l^2 + ilx &= -u^2 - \frac{x^2}{4a^2}, \end{aligned}$$

arribem a

$$\Psi(x; 0) = \left(\frac{a^2}{2\pi^3}\right)^{1/4} e^{ik_0x} e^{-x^2/4a^2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-u^2} \frac{du}{a}.$$

El resultat d'aquesta integral s'obté a partir de l'eq. (F.4):

$$\begin{aligned}\Psi(x; 0) &= \left(\frac{a^2}{2\pi^3}\right)^{1/4} e^{ik_0x} e^{-x^2/4a^2} \frac{1}{a} 2 \frac{1}{2} \sqrt{\pi} \\ &= (2\pi a^2)^{-1/4} e^{-x^2/4a^2} e^{ik_0x}.\end{aligned}$$

La densitat de probabilitat que correspon a aquesta funció d'ona és també una gaussiana amb el màxim a $x = 0$ (fig. L.2):

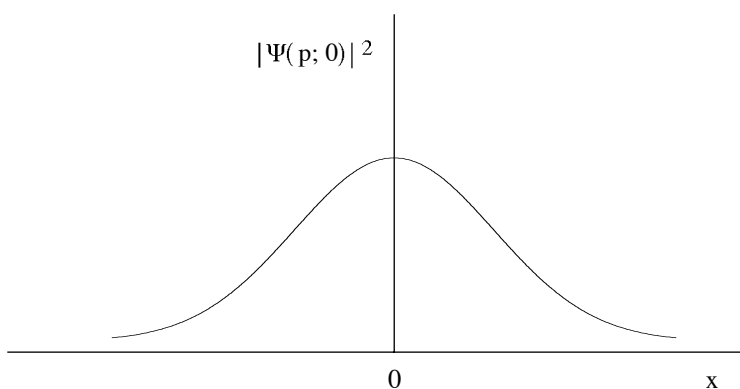


Figura L.2: Densitat de probabilitat (L.9).

$$|\Psi(x; 0)|^2 = (2\pi a^2)^{-1/2} e^{-x^2/2a^2}. \quad (\text{L.9})$$

Les parts real i imaginària de $\Psi(x; 0)$ són funcions oscil·lants d' x amb una amplitud que presenta una modulació gaussiana:

$$\begin{aligned}\text{Re } \Psi(x; 0) &= (2\pi a^2)^{-1/4} e^{-x^2/4a^2} \cos k_0x, \\ \text{Im } \Psi(x; 0) &= (2\pi a^2)^{-1/4} e^{-x^2/4a^2} \sin k_0x,\end{aligned}$$

cosa que explica que aquest tipus de funcions es coneguin com a “paquets d’ones”.

Calculem les indeterminacions en x i en p per a aquesta funció d’ona. Com que $|\Psi(x; 0)|^2$ és una funció parella, l’integrand d’ $\langle x \rangle_0$ serà senar i $\langle x \rangle_0 = 0$. $\langle x^2 \rangle_0$ es calcula immediatament amb l’ajut de la integral (F.5):

$$\begin{aligned}\langle x^2 \rangle_0 &= \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x; 0) x^2 \Psi(x; 0) dx = (2\pi a^2)^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-x^2/2a^2} dx = \\ &= (2\pi a^2)^{-1/2} 2 \frac{1}{2^2} \sqrt{\pi (2a^2)^3} = a^2,\end{aligned}$$

de manera que:

$$\Delta_0 x = \sqrt{\langle x^2 \rangle_0 - \langle x \rangle_0^2} = a.$$

Per determinar $\Delta_0 p$ començarem calculant $\hat{p}\Psi(x; 0)$:

$$\begin{aligned}\hat{p}\Psi(x; 0) &= -i\hbar \frac{d}{dx} (2\pi a^2)^{-1/4} e^{-x^2/4a^2} e^{ik_0 x} \\ &= -i\hbar (2\pi a^2)^{-1/4} \left(-\frac{x}{2a^2} + ik_0 \right) e^{-x^2/4a^2} e^{ik_0 x}\end{aligned}$$

i $\langle p \rangle_0$:

$$\begin{aligned}\langle p \rangle_0 &= -i\hbar (2\pi a^2)^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} \left(-\frac{x}{2a^2} + ik_0 \right) e^{-x^2/2a^2} dx \\ &= \hbar (2\pi a^2)^{-1/2} k_0 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2/2a^2} dx \\ &= \hbar (2\pi a^2)^{-1/2} k_0 \sqrt{\pi 2a^2} = \hbar k_0,\end{aligned}$$

resultat que concorda amb el fet que la densitat de probabilitat del moment es distribueixi simètricament respecte del valor $\hbar k_0$ (eq. L.8). Anàlogament,

$$\begin{aligned}\hat{p}^2\Psi(x; 0) &= -i\hbar \frac{d}{dx} \left[-i\hbar (2\pi a^2)^{-1/4} \left(-\frac{x}{2a^2} + ik_0 \right) e^{-x^2/4a^2} e^{ik_0 x} \right] \\ &= -\hbar^2 (2\pi a^2)^{-1/4} \left[-\frac{1}{2a^2} + \left(-\frac{x}{2a^2} + ik_0 \right)^2 \right] e^{-x^2/4a^2} e^{ik_0 x}\end{aligned}$$

i

$$\begin{aligned}\langle p^2 \rangle_0 &= -\hbar^2 (2\pi a^2)^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} \left[-\frac{1}{2a^2} + \frac{x^2}{4a^4} - k_0^2 - 2\frac{ik_0 x}{2a^2} \right] e^{-x^2/2a^2} dx \\ &= -\hbar^2 (2\pi a^2)^{-1/2} \left[\left(-\frac{1}{2a^2} - k_0^2 \right) \sqrt{\pi 2a^2} + \frac{1}{4a^4} \frac{1}{2} \sqrt{\pi (2a^2)^3} \right] \\ &= \frac{\hbar^2}{2a^2} + \hbar^2 k_0^2 - \hbar^2 \frac{2a^2}{8a^4} = \hbar^2 k_0^2 + \frac{\hbar^2}{4a^2},\end{aligned}$$

de manera que la indeterminació en el moment és inversament proporcional a la indeterminació en la posició:

$$\Delta_0 p = \sqrt{\langle p^2 \rangle_0 - \langle p \rangle_0^2} = \frac{\hbar}{2a}.$$

El producte d'ambdues indeterminacions és el mínim permès per la relació (3.52):

$$\Delta_0 x \Delta_0 p = \frac{\hbar}{2},$$

per la qual cosa es diu que $\Psi(x; 0)$ és un *paquet mínim*, i l'amplada de la funció d'ona en la representació de moments és inversament proporcional a la de la funció d'ona en la representació de posicions.

Per estudiar l'evolució temporal del paquet gaussià (recordem que es tracta d'un estat no estacionari) hem de resoldre la integral de l'eq. (L.1) per a un temps

t arbitrari. Recorrem de nou al canvi (L.6) i, per a una major claredat, empremem la notació $\exp x$ en lloc d' e^x :

$$\begin{aligned}\Psi(x; t) &= \int_{-\infty}^{\infty} c(k) \exp \frac{-iE(k)t}{\hbar} \exp(ikx) dk \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{a^2}{2\pi^3} \right)^{1/4} \exp[-a^2(k - k_0)^2] \exp \frac{-i\hbar k^2 t}{2m} \exp(ikx) dk \\ &= \left(\frac{a^2}{2\pi^3} \right)^{1/4} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-a^2 l^2) \exp \left[i \left(-\hbar \frac{l^2 + k_0^2 + 2lk_0}{2m} t + lx + k_0 x \right) \right] dl \\ &= \left(\frac{a^2}{2\pi^3} \right)^{1/4} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\alpha l^2 - 2\beta l - \gamma) dl\end{aligned}$$

amb $-\alpha \equiv -a^2 - i \frac{\hbar}{2m} t$, $-2\beta \equiv ix - i \frac{\hbar k_0}{m} t$ i $-\gamma \equiv ik_0 x - i \frac{\hbar k_0^2}{2m} t$. Tenint en compte que

$$\alpha l^2 + 2\beta l + \gamma = \left(\sqrt{\alpha} l + \frac{\beta}{\sqrt{\alpha}} \right)^2 + \gamma - \frac{\beta^2}{\alpha} = u^2 + \gamma - \frac{\beta^2}{\alpha}$$

amb $u \equiv \sqrt{\alpha} l + \frac{\beta}{\sqrt{\alpha}}$, podem posar:

$$\begin{aligned}\Psi(x; t) &= \left(\frac{a^2}{2\pi^3} \right)^{1/4} \exp \left(-\gamma + \frac{\beta^2}{\alpha} \right) \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-u^2) \frac{du}{\sqrt{\alpha}} \\ &= \left(\frac{a^2}{2\pi^3} \right)^{1/4} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \exp \left(-\gamma + \frac{\beta^2}{\alpha} \right) = \left(\frac{1}{2\pi} \right)^{1/4} \left(\frac{a}{\alpha} \right)^{1/2} \exp \left(\frac{\beta^2}{\alpha} - \gamma \right).\end{aligned}$$

La densitat de probabilitat corresponent a aquesta funció s'obté fàcilment tenint en compte que β^2 és real i que γ és imaginari pur:

$$\begin{aligned}|\Psi(x; t)|^2 &= \left(\frac{1}{2\pi} \right)^{1/2} \left(\frac{a}{\alpha} \right)^{1/2} \exp \left(\frac{\beta^2}{\alpha} - \gamma \right) \left(\frac{a}{\alpha^*} \right)^{1/2} \exp \left(\frac{\beta^2}{\alpha^*} - \gamma^* \right) \\ &= \frac{a}{\sqrt{2\pi} |\alpha|^2} \exp \frac{\beta^2(\alpha + \alpha^*)}{|\alpha|^2} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi} \left(a^2 + \frac{\hbar^2}{4m^2 a^2} t^2 \right)} \exp \left(-\frac{(x - \frac{\hbar k_0}{m} t)^2}{2 \left(a^2 + \frac{\hbar^2}{4m^2 a^2} t^2 \right)} \right).\end{aligned}\tag{L.10}$$

Aquesta funció és una gaussiana el màxim ($x = \frac{\hbar k_0}{m} t$) de la qual es desplaça amb una velocitat $\frac{\hbar k_0}{m}$. Com que la gaussiana és simètrica respecte de la posició del màxim, $\langle x \rangle_t$ coincidirà amb aquesta posició i es desplaçarà amb aquesta mateixa velocitat:

$$\langle x \rangle_t = \frac{\hbar k_0}{m} t.\tag{L.11}$$

Comparant les expressions de $|\Psi(x; 0)|^2$ (eq. L.9) i de $|\Psi(x; t)|^2$ (eq. L.10) podem establir, sense necessitat de resoldre integrals, el resultat següent:

$$\Delta_t x = \sqrt{a^2 + \frac{\hbar^2}{4m^2 a^2} t^2} = \left| a + i \frac{\hbar}{2ma} t \right|. \quad (\text{L.12})$$

La indeterminació en la posició augmenta linealment amb el temps, de manera que el paquet s'eixampla a mesura que es propaga. En canvi, el valor esperat i la indeterminació del moment es mantenen constants, ja que la densitat de probabilitat associada al moment no canvia amb el temps (eq. L.8):

$$\begin{aligned} \langle p \rangle_t &= \langle p \rangle_0 = \hbar k_0, \\ \Delta_t p &= \Delta_0 p = \frac{\hbar}{2a}, \end{aligned} \quad (\text{L.13})$$

tal com correspon al caràcter de constant del moviment que té el moment d'una partícula lliure (vegeu la secció 3.9). Substituint la primera d'aquestes relacions en l'eq. (L.11), obtenim una relació entre els valors esperats de la posició i la velocitat igual a la relació entre les magnituds corresponents d'una partícula clàssica que es mou a una velocitat constant:

$$\langle x \rangle_t = \frac{\langle p \rangle_t}{m} t = \langle v \rangle t. \quad (\text{L.14})$$

L'eixamplament del paquet d'ones amb el temps es deu al fet que cada component estacionari del desenvolupament (L.1) és una ona plana ($e^{i(kx - \omega t)}$) de freqüència angular $\omega = E(k)/\hbar = \hbar k^2/2m$ que es propaga amb una *velocitat de fase* diferent (al capítol 7 s'estudien les ones electromagnètiques planes, que tenen una expressió matemàtica similar). Aquesta és la velocitat a la qual es desplacen els màxims de l'ona o, per ser precisos, de les seves parts real i imaginària. Si ens fixem en la primera ($\cos(kx - \omega t)$), veiem que un dels màxims correspon a:

$$kx_{max} - \omega t = 0$$

i haurem de variar el valor d' x amb el temps en la forma

$$x_{max} = \frac{\omega}{k} t$$

per seguir el desplaçament d'aquest màxim. La velocitat de fase és, doncs,¹

$$v_f = \frac{dx_{max}}{dt} = \frac{\omega}{k} = \frac{\hbar k^2/2m}{k} = \frac{\hbar k}{2m} = \frac{p}{2m}.$$

Com que existeix certa dispersió en els valors de p (eq. L.13), els components amb valors de p elevats s'avançaran i els que tenen valors baixos de p es retardaran, produint-se l'eixamplament esmentat.

¹La velocitat de fase d'aquest tipus de funcions d'ona no pot mesurar-se experimentalment, i és diferent de la velocitat que tindria la partícula que representen; aquesta coincideix amb el que en la física ondulatoria es coneix com a *velocitat de grup* de l'ona, que, en aquest cas, resulta ser el doble de la velocitat de fase ($v_g \equiv d\omega_k/dk = \hbar k/m = p/m = 2v_f$).

Als sistemes macroscòpics $\Delta x \ll \langle x \rangle$ i $\Delta p \ll \langle p \rangle$, per la qual cosa aquests valors esperats es poden considerar ben definits i l'equació (L.14) es pot expressar en la forma $x = vt$. A més, l'eixamplament del paquet amb el temps és negligible, com pot comprovar-se a l'exemple numèric següent.

- ☞ Calculem la variació de Δx durant la trajectòria d'una pilota de *cesta punta* de 50 g que ha rebotat sobre el *frontis* (paret frontal) d'un frontó i recorre els 100 m que separen la paret del *zaguero* (jugador que ocupa la posició posterior) a una velocitat mitjana de $180 \text{ km/h} = 50 \text{ m/s}$. El temps que inverteix la pilota en el trajecte és de 2 s, de manera que, si en el moment del rebot s'ha determinat la seva posició mitjançant una videocàmera amb una precisió de $\Delta x_0 \equiv a = 1 \text{ mm}$, quan arribi al *zaguero* la indeterminació haurà passat a ser (eq. L.12):

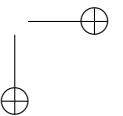
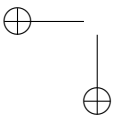
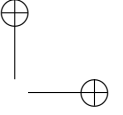
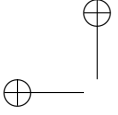
$$\Delta x_t = \sqrt{a^2 + \frac{\hbar^2}{4m^2a^2}t^2} \approx a + \frac{1}{2a} \frac{\hbar^2}{4m^2a^2}t^2 = (1 + 4 \times 10^{-58}) \text{ mm}.$$

Apèndix M

Constants físiques

Els valors de les constants físiques fonamentals indicats a aquesta taula han estat publicats per P. J. Mohr, B. N. Taylor and D. B. Newell, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **37**, 1187 (2008).

Quantitat	Símbol	Valor
velocitat de la llum al buit	c_0, c	299.792.458 m s ⁻¹ exacte
permeabilitat del buit	μ_0	$4\pi \times 10^{-7}$ N A ⁻² exacte
permitivitat del buit	$\epsilon_0 = \frac{1}{\mu_0 c_0^2}$	$8,854187817 \times 10^{-12}$ F m ⁻¹
constant de Planck	h	$6,62606896(33) \times 10^{-34}$ J s
h barra	$\hbar = h/2\pi$	$1,054571628(53) \times 10^{-34}$ J s
càrrega elemental	e	$1,602176462(63) \times 10^{-19}$ C
massa de l'electró en repòs	m_e	$9,10938215(45) \times 10^{-31}$ kg
massa del protó en repòs	m_p	$1,672621637(83) \times 10^{-27}$ kg
massa del neutró en repòs	m_n	$1,674927211(84) \times 10^{-27}$ kg
constant de massa atòmica	m_u	$1,660538782(83) \times 10^{-27}$ kg
constant d'Avogadro	N_A, L	$6,02214179(30) \times 10^{23}$ mol ⁻¹
constant de Boltzmann	k, k_B	$1,3806504(24) \times 10^{-23}$ J K ⁻¹
constant dels gasos	R	$8,314472(15)$ J K ⁻¹ mol ⁻¹
bohr	a_0	$5,2917720859(36) \times 10^{-11}$ m
hartree	E_h	$4,35974394(22) \times 10^{-18}$ J
factor g de Landé per a l'electró	g_e	2,0023193043622(15)
magnetó de Bohr	μ_B	$9,27400915(23) \times 10^{-24}$ J T ⁻¹
raó giromagnètica de l'electró	γ_e	$1,760859770(44) \times 10^{11}$ s ⁻¹ T ⁻¹
raó giromagnètica del protó	γ_p	$2,675222099(70) \times 10^8$ s ⁻¹ T ⁻¹
constant d'estructura fina	α	$7,2973525376(50) \times 10^{-3}$



Apèndix N

Factors de conversió

A la taula següent es recullen les equivalències al S.I. de les unitats més rellevants del sistema d'unitats atòmiques, calculades a partir dels valors publicats per P. J. Mohr, B. N. Taylor and D. B. Newell, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **37**, 1187 (2008).

Unitat de	Símbol	Equivalència al S.I.
longitud (l)	a_0 (bohr)	$5,291772 \times 10^{-11}$ m
massa (m)	m_e	$9,109382 \times 10^{-31}$ kg
temps (t)	\hbar/E_h	$2,418884 \times 10^{-17}$ s
velocitat (v_x)	$a_0 E_h / \hbar$	$2,187691 \times 10^6$ m s ⁻¹
força (F_x)	E_h / a_0	$8,238722 \times 10^{-8}$ N
energia (E, T, V, U)	E_h (hartree)	$4,359744 \times 10^{-18}$ J
moment lineal (p_x)	\hbar / a_0	$1,992852 \times 10^{-24}$ N s
moment angular (L_x, S_x, J_x, I_x)	\hbar	$1,054572 \times 10^{-34}$ J s
càrrega elèctrica (q)	e	$1,602176 \times 10^{-19}$ C
densitat de càrrega (ρ)	ea_0^{-3}	$1,081202 \times 10^{12}$ C m ⁻³
corrent elèctric (I)	eE_h / \hbar	$6,623618 \times 10^{-3}$ A
potencial elèctric (V)	$e / (4\pi\epsilon_0 a_0)$	27,21138 V
camp elèctric (F_x)	$e / (4\pi\epsilon_0 a_0^2)$	$5,142206 \times 10^{11}$ V m ⁻¹
gradient del camp elèctric (F'_{xy})	$e / (4\pi\epsilon_0 a_0^3)$	$9,717362 \times 10^{21}$ V m ⁻²
moment dipolar elèctric (d_x)	ea_0	$8,478353 \times 10^{-30}$ C m
moment quadrupolar elèctric (Q_{xy})	ea_0^2	$4,486551 \times 10^{-40}$ C m ²
polaritzabilitat (α_{xy})	$4\pi\epsilon_0 a_0^3$	$1,648777 \times 10^{-41}$ J ⁻¹ C ² m ²
camp magnètic (B_x)	$\hbar / (ea_0^2)$	$2,350517 \times 10^5$ T
moment dipolar magnètic (μ_x)	$e\hbar / m_e = 2\mu_B$	$1,854802 \times 10^{-23}$ J T ⁻¹
magnetitzabilitat (ξ_{xy})	$e^2 a_0^2 / m_e$	$7,891036 \times 10^{-29}$ J T ⁻²

A la taula següent es recullen els factors de conversió entre les unitats d'energia i altres magnituds proporcionals a l'energia emprades en química quàntica i espectroscòpia, calculades a partir dels valors publicats per P. J. Mohr, B. N. Taylor and D. B. Newell, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **37**, 1187 (2008).

	hartree	aJ	eV	THz	cm ⁻¹	kJ/mol	K
hartree	1,0	4,359744	27,21138	6,579,684	2,194746×10 ⁵	2,625500×10 ³	3,157746×10 ⁵
aJ	0,2293713	1,0	6,241510	1,509,190	50,341,17	602,2142	7,242963×10 ⁴
eV	0,036749325	0,1602177	1,0	241,7989	8,065,545	96,48534	1,160450×10 ⁴
THz	1,519830×10 ⁻⁴	6,626069×10 ⁻⁴	4,135667×10 ⁻³	1,0	33,35641	0,3990313	47,99237
cm ⁻¹	4,556335×10 ⁻⁶	1,986446×10 ⁻⁵	1,23984245×10 ⁻⁴	2,997925×10 ⁻²	1,0	1,196266×10 ⁻²	1,438775
kJ/mol	3,808799×10 ⁻⁴	1,660539×10 ⁻³	1,036427×10 ⁻²	2,506069	83,59347	1,0	120,2722
K	3,166815×10 ⁻⁶	1,380650×10 ⁻⁵	8,617343×10 ⁻⁵	2,083664 × 10 ⁻²	0,6950356	8,314472 × 10 ⁻³	1,0

En alguns textos apareix com a unitat d'energia el Rydberg (Ry), que equival a 1/2 hartree; és a dir, l'energia d'ionització d'un àtom d'hidrogen al seu estat fonamental.
Per passar de joules a calories s'ha de dividir per 4,184 si es tracta de calories termoquímiques, per 4,1868 si es tracta de calories internacionals, i per 4,1855 si es tracta de calories a 15°C.