

Lliçó 2: *Hipòtesi de Louis De Broglie. L'Efecte Compton. Principi d'incertesa de Heisenberg. Postulats de la mecànica quàntica. Equació d'Schrödinger. Partícula en una caixa. L'àtom d'hidrogen. Funció d'ona radial i angular. Nombres quàntics. Orbitals atòmics. Spin electrònic.*

Els experiments i models comentats fins ara mostraven com hi ha una barreja de conceptes: l'energia, l'ona i la matèria són conceptes que sempre apareixen plegats. Explicarem com poden pensar en "ones de matèria". La dificultat es troba en lligar conceptes que, antigament i també ara per l'alumne novell, estan reservats a camps separats de la física. Descriurem els elements de la *mecànica ondulatoria*. La justificarem com un punt d'unió entre l'òptica i la mecànica. La imposició d'uns postulats i el coneixement d'unes eines matemàtiques, permetran estudiar el comportament dels sistemes microscòpics, la seva constitució i les interaccions que presenten.

2.1. La hipòtesi de Louis De Broglie (1924)

Hem vist com els fotons són radiació que interacciona amb la matèria, però que dita interacció no s'explica a partir de la teoria ondulatoria (efecte fotoelèctric). Si la radiació té característiques de partícula, no podia ser que la matèria també fos una ona? De fet, la hipòtesi de Louis-Victor De Broglie (França 1892-1987, Nobel de física el 1929 pel descobriment de la condició ondulatoria dels electrons) admet que els cossos són entitats a les que es pot atribuir propietats d'ona i de matèria alhora. És en el moment d'efectuar un experiment on es manifesten d'una o altra manera. La realitat és complexa perquè cap dels dos models explica enterament els fenòmens i cal recórrer a un o altre en funció del resultat experimental.

La hipòtesi de Planck, l'explicació de l'efecte fotoelèctric i el model de Bohr portaren a acceptar la idea de la dualitat ona-còrpuscle.

Les dues realitats no entren en conflicte. Ja diu De Broglie que, en manifestar-se una, s'esfuma l'altra. El problema està en que no sabem descriure-ho exactament com és (perquè no ho sabem!?) i recorrem a una de dues descripcions segons ens convé en cada moment.

El 1924 De Broglie va establir la teoria de la *dualitat ona-còrpuscle*. Les partícules tenen associada una ona anomenada **ona pilot** de la que es pot caracteritzar la seva longitud d'ona i l'energia:

Una partícula de massa m i quantitat de moviment $p=mv$ amb una energia total E , té associada una ona pilot de freqüència ν i longitud d'ona λ , donades per les relacions

$$\nu = \frac{E}{h} \quad \text{i} \quad \lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p}$$

respectivament, i les propietats de propagació d'aquesta ona governen el moviment de la partícula.

Efectivament, la hipòtesi de De Broglie és una generalització de la dualitat ona-partícula de la llum. El fotó es pot considerar una partícula a la que se li associa una massa en repòs nul·la: $m_0=0$, tot i que tingui una massa relativista m en moure's a la velocitat de la llum c . Segons la teoria de la relativitat d'Einstein, l'energia del fotó és

$$E = \sqrt{m_0^2 c^4 + p^2 c^2}$$

on la quantitat de moviment és $p=mc$. En ser $m_0=0$ (massa en repòs) es té

$$E = pc = mc^2$$

i, per comparació amb $E=h\nu$, juntament amb $\nu=c/\lambda$ es té $mc^2=hc/\lambda$ d'on

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

De Broglie generalitza atorgant a c el valor de la velocitat v que tingui la partícula en qüestió.

La hipòtesi de Planck, l'explicació de l'efecte fotoelèctric i el model de Bohr portaren a acceptar la teoria de la dualitat ona-corpúscle.

Aplicant la relació $\lambda=h/mv$ a la condició $mvr=n\hbar$ del segon postulat de Bohr, s'obté $2\pi r=n\lambda$:

$$\text{De } \lambda=h/mv \text{ i } mvr=n\hbar/2\pi \text{ es té } (mv)(2\pi r)=nh \text{ i també } 2\pi r=n\lambda.$$

Dit d'una altra manera, l'òrbita del radi de Bohr té una longitud que és múltiple de la longitud d'ona associada a l'electró. L'electró es comporta com una **ona estacionària**. No es generen interferències destructives que prohibirien la presència de l'electró en aquella òrbita. Això darrer és el que passa en les òrbites prohibides pel segon postulat. Aquest raonament és verinós, perquè és incoherent en ell mateix: justifica la tria del segon postulat basant-se en la longitud de la òrbita quan, alhora l'electró es descriu amb una ona, a la qual no es pot assignar una posició de tipus clàssic.

Són ben conegudes les comparacions que es fan de les longituds d'ona de diversos cossos que es mouen a una velocitat característica. Per exemple:

Cos	massa	velocitat / ms^{-1}	logitud d'ona / Å
electró	$9.1 \cdot 10^{-31} \text{Kg}$	10^6	7
bala	30 g	400	$5.5 \cdot 10^{-25}$

A efectes comparatius pensem que la longitud d'ona del visible és d'uns 10^4 Å. De la taula es veu que l'electró tindrà un poder penetrant encara molt més elevat (els electrons es fan servir per obtenir espectres de difracció).

Sota certes condicions, les partícules es comporten com a ones:

Per a les partícules atòmiques, la longitud d'ona és de l'ordre del seu propi tamany. Es conform la partícula amb l'ona. Aquesta darrera és mesurable i pot presentar fenòmens de difracció. De fet, Clinton Joseph Davisson (USA 1881-1958 Nobel de física el 1937 juntament amb Sir George Paget Thomson –fill de J.J.Thomson-, pel descobriment experimental de la difracció dels electrons per cristalls) i Lester Germer varen comprovar 3 anys més tard, el 1927, que un feix d'electrons es podia difractar en interaccionar amb els àtoms d'un cristall. El 1932, Otto Stern (Alemanya 1888-1969, Nobel de física el 1943 per la seva contribució al desenvolupament del mètode del raig molecular i el descobriment del moment magnètic del protó) obtindria resultats semblants utilitzant àtoms d'heli, sodi i molècules d'hidrogen. Aquests experiments evidenciarien que, efectivament, els efectes ondulatoris són també propis de les partícules microscòpiques. Ens tornem a trobar davant el concepte de la dualitat ona-corpúscle.

El microscòpi electrònic és una aplicació tècnica del fenomen: un feig d'electrons es comporta de forma ondulatoria.

Pel cas de les partícules macroscòpiques, la longitud d'ona és tan petita que és indetectable. Ni tan sols és comparable a les mides atòmiques. Es tracta d'una transmissió lineal, sense possibilitat de difractar-se.

La hipòtesi de De Broglie també es va corroborar experimentalment a partir dels resultats experimentals obtinguts en l'efecte Compton.

2.2. L'efecte Compton (1922)

Arrel de les interaccions ona-materia que es produïen a l'experiment de l'efecte fotoelèctric, Arthur Holly Compton (USA 1892-1962, Nobel de física el 1927 pel descobriment de l'efecte que du el seu nom) volia estudiar-ne la seva natura. Va estudiar la col·lisió fotó-electró irradiant electrons atòmics amb raigs X. Tal i com passa macroscòpicament, si hi hagués un xoc frontal l'electró hauria de sortir en la direcció del raig. Pel cas d'un xoc no frontal, ambdues entitats sortien en sengles direccions. S'esperava que la longitud d'ona del raig fos més gran (menor energia i freqüència) després del xoc que abans, indicant una pèrdua d'energia en el xoc. I així va ser. La relació entre les longituds d'ona del raig incident, λ_0 , i l'emergent, λ és:

$$\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0 \propto (1 - \cos\theta)$$

essent θ l'angle de desviació de la direcció inicial del raig X.

L'equació anterior es dedueix fàcilment si al fotó se li assigna una quantitat de moviment igual a $p=h/\lambda$ (De Broglie) de tal manera que la longitud d'ona (o la freqüència) també dóna compte de les característiques corpusculars (quantitat de moviment) del raig. La relació obtinguda és

$$\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0 = \frac{h}{mc}(1 - \cos\theta)$$

Així tenim el següent esquema d'experiments que recolzen la teoria de la dualitat ona-corpúscle:

Dualitat	Ona	Interferència Difracció (els electrons es comporten igual que els raigs X) Dispersió
	Corpúscle	Radiació del cos negre Efecte fotoelèctric Efecte Compton

2.3. Principi d'incertesa de Heisenberg

El fet que una partícula de mida atòmica s'associa a una ona implica que, a aquest nivell, no té sentit parlar de la posició de la mateixa. Atès que la partícula es descriu en el si d'un paquet d'ones i de l'ona pilot, s'ha de parlar de les posicions en termes probabilístics. Per altra banda, el gir de l'ona electró en el radi de Bohr fa que la partícula es pugi trobar a qualsevol lloc de la trajectòria i en qualsevol moment. La partícula està "difuminada" per tota una porció de l'espai. No ocorre com en la mecànica clàssica de Newton:

- En el marc de la *Mecànica newtoniana*: una equació com, per exemple, $s(t)=s_0+v_0t+at^2/2$ determina de forma unívoca la posició de la partícula una vegada es coneix el temps i, alhora, es pot conèixer la quantitat de moviment del corpuscle.
- En el camp de la *Mecànica Quàntica*, a nivell subatòmic, la partícula és una ona i perdem la noció de posició. La longitud d'ona aporta l'ordre de l'incertesa en la posició de la partícula. I, a més a més, si aquesta incertesa es fa petita, la incertesa lligada a la velocitat i la quantitat de moviment es fan grans. També pot passar al revés. La mecànica quàntica ens obre les portes a un món intederminista i probabilístic.

El 1927, Werner Karl Heisenberg (Alemanya, 1901-1976, Nobel de física el 1932 per la creació de la mecànica quàntica, entre altres) va formular el seu principi d'incertesa:

Resulta impossible determinar simultàniament i amb precisió arbitrària la posició i la quantitat de moviment d'una partícula elemental.

És més, per a una dimensió, es compleix la desigualtat:

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

Això vol dir, per exemple, que el coneixement força precís de la posició de la partícula implica que tindrem una incertesa molt gran respecte al valor de la seva velocitat. Recíprocament, si coneixem prou bé la velocitat, no hi haurà manera d'acotar satisfactòriament el valor de la posició. Hi ha un valor òptim que indica la millor aproximació conjunta que es pot fer per part de les dues variables. Aquest valor està reflexat en la desigualtat que s'acaba d'escriure.

Una implicació del que s'acaba de dir es troba en la interpretació de les òrbites de Bohr: aquestes no es poden detectar experimentalment, degut a que això implicaria el coneixement exacte d'una magnitud geomètrica (posició). En no poder-se observar, aquestes òrbites no tenen significat real.

Podem pensar en alguns exemples:

- Pensem en l'exemple de mirar si ve algun cotxe abans de travessar a peu un carrer: si en veiem un i ens el mirem un sol moment sabem la posició molt exactament, però això és perillós perquè no podem apreciar la velocitat. En canvi, si el mirem durant una estona més llarga, podrem fer-nos una bona idea de la seva velocitat ... però durant aquest temps s'haurà mogut no podrem dir amb precisió on es troba! Cal recordar, però, que aquest exemple no compleix estrictament el principi d'incertesa (perquè es tracta d'un exemple macroscòpic): per exemple, és possible instal·lar un dispositiu dins el cotxe que, en el moment que el mòbil passa per un cert lloc (es sap la seva posició) registra la velocitat instantània en aquell moment (es sap, alhora, la seva velocitat).

- Un altre exemple més realista: pensem en el cas d'una ona amb longitud d'ona coneguda. En sabem la seva velocitat però, atès que es propaga en tot l'espai, no en coneixem la seva posició.
- Un tercer exemple consisteix en trobar la posició i el moment d'un electró a través de l'efecte Compton, enviant un sol fotó contra l'electró. En aquest cas, la incertesa en la posició de l'electró serà de l'ordre de la longitud d'ona i també hi haurà incertesa en la mesura de la quantitat de moviment de l'electró. Experimentalment també es veurà en l'incertesa en la mesura de l'angle θ . Per altra banda, si suposem que l'electró estava quiet, després de l'experiment ha adquirit una certa energia cinètica: la mesura invalida els resultats obtinguts perquè aquests també han canviat.

Es veu que en la desigualtat que enuncia el principi d'incertesa, les unitats del producte de les magnituds que entren en conflicte són les mateixes que les de la constant de Planck: unitats d'acció o, el que és el mateix, d'energia per temps. La desigualtat anterior es pot generalitzar per altres productes de variables que aporten les mateixes unitats. Aquestes variables s'anomenen **variables conjugades** o **variables complementaries**. Un altre exemple molt conegut de parella conjugada el forma el producte de l'energia pel temps:

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$$

A tall d'exemple, podem dir que si en el model (erroni) de l'àtom de Bohr assignem a les possibles òrbites de l'electró un radi de gir perfectament definit (ara ja sabem que la idea clàssica de trajectòria no ens serveix), aquestes tindran una energia també exacta. En una transició, en passar l'electró d'una òrbita n , amb energia E_n , a una altra m , amb energia E_m , la diferència energètica també donarà un nombre exacte i el mateix podrem dir de la freqüència lligada al procés:

$$\nu = \frac{|\Delta E_{mn}|}{h} = \frac{|E_m - E_n|}{h}$$

En aquest cas, la línia espectral seria una línia infinitament fina (matemàticament representaria a un punt exacte de la recta dels nombres reals) i no hi hauria cap aparell que la pogués detectar. No es podrien mesurar els espectres. És gràcies al principi d'incertesa que la posició i l'energia de les òrbites no està definida i que la seva incertesa aporta en últim terme una incertesa en la ratlla espectral. El resultat és que la ratlla és en realitat una banda amb una certa amplada. L'amplada en relaciona amb la incertesa de les energies dels nivells n i m dels que hem parlat.

Finalment, respecte a l'equació per a la incertesa energia-temps, s'ha de dir que la incertesa en l'energia de l'estat està lligada a la del temps de vida mitjana de dit estat. Si un estat té una energia amb poca incertesa, el seu temps de vida mitja no quedarà ben especificat. En el cas contrari on la incertesa en l'energia sigui gran, el temps d'estada en aquell estat es pot conèixer amb molta precisió.

Ha de quedar molt clar que el principi d'incertesa és una característica inherent de la natura: encara que es construeixi algun aparell perfecte (ideal) de mesura, mai aconseguirem mesurar alhora dues variables conjugades.

No s'ha de pensar mai que el principi d'incertesa indica un error humà o de les màquines. El que fa és reflectir una característica de la natura que hem d'assumir i procurar ... entendre?

El principi d'incertesa ha tingut una gran repercusió en Filosofia. Concretament, a la teoria del coneixement perquè sembla que limita el poder de comprensió o assimilació de la realitat.

2.4 Els postulats de la mecànica quàntica i l'equació d'Schrödinger

Posada en comú del vocabulari

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

- operadors
- linealitat
- equacions seculars de valors i vectors propis
- funcions de 3-variables i de n-variables
- conjugació de nombres complexos i de funcions complexes

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

Un operador pot ser, per exemple, una persona. Aquesta, quan actua sobre una bona pizza el que fa és menjar-se-la. Ho podem indicar de forma multiplicativa:

$$\text{Joàn} \cdot \text{pizza} = \text{engrunes de pizza.}$$

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

Operació	Operador	Operand	Notació sobre l'operand
No fer res		x	x
Sumar una unitat	$1+$	x	$1+x$
Multiplicar per x	$x \cdot$	y	$x \cdot y$
Derivar respecta x	$D_x = d/dx$	f	$(d/dx)f = df/dx$
Doble derivació	$D_x^2 = (d/dx)^2 = d^2/dx^2$	f	$(d^2/dx^2)f = d^2f/dx^2$
Integrar a la recta real	$\int \dots dx$	$f(x)$	$\int f(x) dx$
Efectuar un sumatori	\sum_i	a_i	$\sum_i a_i$
Producte matricial	A	x	Ax

Equacions de valors i vectors propis. Equacions seculars.Exemple 1:

La matriu 2×2 $\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 1 & -3 \\ -3 & 1 \end{pmatrix}$ és un operador que actua sobre els vectors de dimensió 2.

Per exemple tenim que

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

Podem comprovar que els seus vectors i valors propis son

$$a_1 = -2, \mathbf{v}_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \text{i} \quad a_2 = 4, \mathbf{v}_2 = \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

En altres paraules, es compleix que $\mathbf{A}\mathbf{v}_1 = a_1\mathbf{v}_1$ i que $\mathbf{A}\mathbf{v}_2 = a_2\mathbf{v}_2$.

Exemple 2:

Podem resoldre l'equació de valors i vectors propis de l'operador derivada respecte x . Cal resoldre la següent equació diferencial:

$$\hat{D}_x \phi = a\phi, \quad \text{o sia,} \quad \frac{d}{dx} \phi(x) = a\phi(x)$$

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

Una solució a l'equació diferencial anterior és

$$\phi(x) = e^{ax}$$

on $a \in \mathbb{R}$ és el valor propi. En aquest cas es disposa d'infinites funcions pròpies amb un valor propi real. El conjunt no és numerable i l'espectre (conjunt) de valors propis forma un continu.

Es diu que dos operadors commuten quan és indistint aplicar-los en qualsevol ordre sobre el seu operand.

En aquest context, si es defineix el commutador

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

es diu que els operadors \hat{A} i \hat{B} commuten si i només si es compleix que

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

o el que és el mateix, si per a tot operand f es té

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

Els postulats de la mecànica quàntica i l'equació d'Schrödinger

Hi ha 3 mecàniques quàntiques:

- Dues equivalents no relativistes:
 - Mecànica quàntica matricial de Heisenberg
 - Mecànica quàntica ondulatoria
- Relativista:
 - Mecànica quàntica relativista de Dirac (incorpora la teoria d'Einstein)

El 1925 Heisenberg va donar la seva formulació: la *mecànica quàntica matricial de Heisenberg* i el 1926 Erwin Schrödinger (Àustria 1887-1961, Nobel de física el 1933 juntament amb Paul Adrien Maurice Dirac, Gran Bretanya 1902-1984, pel descobriment de noves formes productives de la teoria atòmica) va concebre la *mecànica quàntica ondulatoria*. Si bé ambdues mecàniques quàntiques són equivalents, la darrera és la que es sol tractar per estar molt més a l'abast de forma més immediata. La primera és molt abstracta i utilitza les matrius com a eina de treball, la segona es basa en la resolució d'una equació diferencial. L'equivalència dels principis d'incertesa i de De Broglie és el que les hi confereix el mateix contingut.

A partir d'ara prendrem la teoria d'Schrödinger. Enunciarem els postulats de la mecànica quàntica i els comentarem un a un. Val a dir, però, que no hi ha una llista de postulats unificats. Ni tan sols hi ha un conveni sobre el nombre de postulats que hi ha. Aquí donarem una llista que podem considerar estàndard i que és adequada pels nostres propòsits.

Primer: Cada estat d'un sistema mecano-quàntic es descriu mitjançant una funció, Ψ , univaluada, contínua, derivable i de quadrat integrable que depèn del temps i de les coordenades de posició definides en el sistema.

Es fa referència al "cada estat del sistema": s'assumeix la noció de **quantificació**. No hi ha un continu.

La funció del sistema s'anomena **funció d'ona**. La funció d'ona conté tota la informació que es pot extreure del sistema: energia, quantitat de moviment, posició de les partícules constituents del sistema, etc. Així, totes les propietats del sistema s'obtenen de la funció d'ona. Els altres postulats estan orientats a descriure el procediment d'extracció d'informació.

La funció d'ona la podem representar com $\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}, t)$ on els vectors \mathbf{x} , \mathbf{y} i \mathbf{z} contenen les coordenades de totes les partícules del sistema. Però a nosaltres ens interessen els anomenats **estats estacionaris** del sistema. Aquests es caracteritzen per no variar amb el temps. Quan un sistema es troba en un estat estacionari moltes de les propietats del sistema (per exemple l'energia) no depenen del temps. En no dependre de la variable t , la seva funció d'ona tampoc hi depèn i l'escriuim com $\psi(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$.

En general, es compleix que la funció d'ona dependent del temps és el producte d'una funció que descriu un estat estacionari per una funció que depèn del temps:

$$\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}, t) = \psi(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})F(t)$$

Ens interessen els estats estacionaris. A partir d'ara ens referirem sempre a ells.

Interpretació de Born de la funció d'ona: S'ha dit que la funció d'ona ens aportarà la informació sobre la posició de les partícules constituents del sistema. És clar que aquesta informació és de caire **probabilístic** degut al principi d'incertesa. Així doncs, **la mecànica quàntica no és determinista**, tal i com ho és la clàssica. El postulat de Born afirma que

En un estat estacionari, la probabilitat que una partícula determinada es trobi en un element de volum donat, dV , és

$$dP = \psi^* \psi dV$$

on ψ^* és la funció complexa conjugada de ψ .

Si una funció ψ és imaginària, es pot escriure com $\psi = a + ib$ on a i b són funcions reals i $i^2 = -1$. En aquest cas es compleix $\psi^* = a - ib$ i llavors $\psi^* \psi = a^2 + b^2$.

Pel cas de funcions d'ona reals tenim que $\psi^* \psi = \psi^2$ i, en general, tant per funcions reals com complexes podem escriure $\psi^* \psi = |\psi|^2$.

Així doncs, la funció $dP/dV = |\psi|^2$ és una **funció densitat de probabilitat**.

Hi ha també una interpretació més clàssica deguda al mateix Schrödinger: la funció d'ona és una funció que defineix una densitat de distribució de la càrrega electrònica a l'espai.

El valor numèric de la probabilitat de trobar una determinada partícula en una regió ω de l'espai és:

$$P(\omega) = \int_{\omega} \psi^* \psi dV$$

on s'ha integrat per tot l'espai per les partícules que no ens interessin mentre que per la partícula en qüestió s'integra només en la regió ω .

És clar que la integral sobre tot l'espai de la densitat de probabilitat ha de valer la unitat:

$$P(\Omega) = \int_{\Omega} \psi^* \psi dV = 1$$

Aquesta condició s'imposa a tota funció d'ona obtenint-se el que es diu una **funció d'ona normalitzada**. Això es tradueix simplement en afegir una constant multiplicativa adequada a cada funció d'ona.

Es defineix com **observable** físic a qualsevol propietat del sistema que es pugui mesurar.

S'entén com a observable físic a l'energia, la posició, el moment lineal, el moment angular, el moment dipolar, quadrupolar, ...

Segon: **A tot observable físic se li fa correspondre un operador el qual condiona els valors que pot prendre dit observable. Els operadors assignats als observables posició x i quantitat de moviment p_x són $\hat{x} = x \cdot \mathbf{i}$ $\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$, respectivament.**

A partir dels dos operadors postulats per les variables posició i quantitat de moviment se'n poden derivar d'altres. Per exemple, l'operador quantitat de moviment al quadrat és

$$\hat{p}_x^2 = \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 = \left(\frac{\hbar}{i} \right)^2 \left(\frac{\partial}{\partial x} \right)^2 = \frac{\hbar^2}{-1} \left(\frac{\partial}{\partial x} \right)^2 = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}.$$

En general, s'obtenen altres operadors utilitzant els dos que s'han postulat i aplicant les relacions clàssiques entre el que es vol definir i els que s'han postulat. L'operador que ens interessarà més és l'operador energia, també anomenat **operador hamiltonià**. Aquest es defineix com

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$$

on \hat{T} i \hat{V} són els operadors energia cinètica i potencial, respectivament. L'operador potencial és un operador multiplicatiu. Té el mateix tarannà que l'operador posició i el representem com $V(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$. La seva senzillesa estructural es veu contrarestatada amb el fet que té una forma pròpia per a cada sistema físic que s'estudiï. Pel que respecte a l'operador \hat{T} , aquest s'associa a cada partícula i presenta una forma universal. Clàssicament es té

$$T = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{p^2}{2m}$$

perquè es compleix que $p=mv$. Llavors, l'operador quàntic *per cada partícula* és:

$$\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = \frac{1}{2m} (\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2) = \frac{-\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2$$

on es veu clarament quina és la definició de l'operador laplaciana ∇^2 .

L'operador hamiltonià per una partícula és doncs

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x, y, z)$$

on $V(x, y, z)$ depèn de les coordenades de la partícula i és el potencial tridimensional al que està sotmesa.

Altres operadors importants en mecànica quàntica són el del moment angular. Per exemple, l'operador associat a la component z , L_z , és:

$$\hat{L}_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

L'operador energia total per a un sistema de N partícules és

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \frac{1}{m_i} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) + V(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$$

on el sumatori es fa sobre les partícules i i el potencial depèn de totes les interaccions entre partícules i , per tant, de totes les seves coordenades.

Tercer: Donat un operador \hat{A} associat a un observable, els únics valors possibles que pot presentar l'observable són els valors propis que provenen de l'equació de valors i valors propis de l'operador: $\hat{A}\phi_i = a_i\phi_i$.

La darrera equació és una **equació secular** i hi apareix un subíndex i per indicar que, en general, hi ha moltes funcions pròpies d'un sistema, cadascuna d'elles lligada al respectiu valor propi. S'estableix el conjunt de parelles $\{(\phi_i, a_i); \forall i\}$. Pels casos que ens interessin, l'índex i és un enter perquè el conjunt de valors i vectors propis sol ser numerable. És a dir, disposem del conjunt de valors i funcions pròpies $\{(\phi_1, a_1), (\phi_2, a_2), (\phi_3, a_3), \dots\}$

El tercer postulat indica que, per a un observable \hat{A} , una vegada determinem el conjunt $\{a_i; \forall i\}$ de valors propis, aquests són els únics valors experimentals permesos que podem obtenir del sistema en fer sobre ell una mesura experimental de dit observable.

Respecte al tercer postulat, un cas particular que ens interessa és el corresponent a l'equació secular associada a l'operador energia o hamiltonià del sistema: $\hat{H}\phi = a\phi$. La utilitat d'aquesta equació la descriu el postulat següent.

Quart: La resolució de l'equació de funcions i valors propis de l'operador hamiltonià aporta totes les funcions pròpies dels estats estacionaris així com de les seves energies corresponents: $\hat{H}\psi_i = E_i\psi_i$.

L'equació a resoldre per als estat estacionaris s'anomena **equació d'Schrödinger independent del temps** i és un cas particular de l'equació que apareix en el tercer postulat. El principi d'incertesa està lligat a l'equació independent del temps: en saber l'energia de forma exacte, no pot aparèixer la variable temps atès que aquesta és la seva conjugada.

En ser \hat{H} l'operador energia, el conjunt $\{E_i; \forall i\}$ de valors propis de l'operador hamiltonià són les energies dels estats estacionaris. És per això que dits valors propis els anotem amb la lletra E .

El fet que l'equació d'Schrödinger aporti les energies dels estats estacionaris és una conseqüència del tercer postulat. La importància del quart postulat rau en el fet que indica **com obtenir la funció d'ona de l'estat estacionari d'un sistema**. Hem de pensar que el seu coneixement és crucial perquè, segons el primer postulat, tota la informació del sistema està continguda (i l'hem de treure de) a la funció d'ona.

Pot donar-se el cas que la funció d'ona de l'estat estacionari d'un sistema, ψ , es correspongui (sigui la mateixa) que una funció pròpia d'un altre observable A lligat a un operador \hat{A} amb un valor propi a . O sia, a vegades es pot complir que $\hat{A}\psi = a\psi$ essent ψ una funció pròpia del sistema: $\hat{H}\psi = E\psi$. En aquest cas en que l'estat del sistema està descrit per la funció ψ , en fer una mesura experimental de l'observable A lligat a l'operador \hat{A} obtindrem sempre el valor a . També és cert, és clar, que el valor de l'energia del sistema és E .

Sorgeix un problema quan l'estat estacionari del sistema està descrit per una funció d'ona ψ que *no* és *funció pròpia* de l'operador \hat{A} :

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi &= E\psi \\ \exists a \mid \hat{A}\psi &= a\psi \end{aligned}$$

En aquest cas, la pregunta és: quin serà el valor experimentalment obtingut en la mesura de la propietat A ? Ara cada mesura experimental pot aportar un valor qualsevol igual a un dels valors propis de l'operador \hat{A} (d'acord amb el tercer postulat). Però el resultat és variable. Cada experiment donarà un valor que pot ser diferent. Si es fan moltes mesures o bé una sola de macroscòpica es pot parlar de la **mitjana numèrica** de la propietat A , $\langle a \rangle$. Aquesta mitjana es pot saber a priori. La resposta l'aporta el cinquè postulat:

Cinquè: Quan la funció d'ona, ψ , que descriu l'estat estacionari d'una sistema no és funció pròpia d'un operador \hat{A} associat a un observable, el valor mitjà de l'observable, $\langle a \rangle$, s'obté a partir

$$\text{de l'equació } \langle a \rangle = \frac{\int_{\Omega} \psi^* \hat{A} \psi dV}{\int_{\Omega} \psi^* \psi dV}$$

Les integracions anteriors es fan per tot l'espai de definició de la funció d'ona. El denominador és redundant si la funció d'ona està normalitzada.

El valor mitjà també s'anomena **valor esperat**.

La fórmula aportada pel cinquè postulat permet demostrar que si la funció d'ona de l'estat estacionari és una funció pròpia de l'operador \hat{A} , s'obté sempre el seu valor propi associat. Aquest és un exercici que es deixa al lector.

2.5 Equació d'Schrödinger

Ja hem parlat del significat de l'equació d'Schrödinger a la secció anterior. En aquest apartat indiquem com es treballa amb aquesta de forma habitual en química quàntica. El procediment l'aplicarem a la secció 2.6.

El procediment de càlcul en química quàntica.

El procediment per a l'estudi dels sistemes quàntics és senzill en el sentit que sempre s'opera de la mateixa manera:

- 1) Es planteja i defineix quin és el sistema físic.
- 2) Es construeix quin és el seu operador hamiltonià.
- 3) Es resol l'equació d'Schrödinger obtenint-se les funcions d'ona dels diversos estats estacionaris del sistema, així com les seves energies respectives.
- 4) Es construeixen altres operadors associats a observables que es vulguin estudiar.
- 5) Aplicant el cinquè postulat s'obtenen els valors o valors esperats de les magnituds que es volen mesurar del sistema.

Cal entendre molt bé que aquesta branca de la física es basa en postulats.

Un postulat és una afirmació indemostrable que sempre està subjecte a contínua revisió i comprovació. Possiblement serà premi Nobel la persona que demostrï que algun postulat de la mecànica quàntica és fals. Fins ara, tots els càlculs i aplicacions que s'han fet, han corroborat els pilars de la mecànica quàntica: els postulats.

2.6 Partícula en una caixa

Caixa quàntica monodimensional

Resoldrem un dels sistemes quàntics més senzills. Aquest sistema ideal està constituït per una partícula de massa m situada dins un segment finit monodimensional d'amplada L . El potencial dins de dita regió és constant (se li atorga el valor arbitrari de zero) mentre que a les parets i a l'exterior es fa sobtadament infinit. És per això que la partícula no pot escapar-se de dins la caixa, hi està confinada i el seu moviment està restringit dins ella. Es diu també que la caixa està limitada per parets impenetrables.

Per aquest sistema l'operador Hamiltonià és

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

el qual només depèn d'una coordenada atès el caràcter monodimensional del problema i al fet que hem triat com a potencial la funció nul·la. La funció d'ona també només depèn de la variable x i l'equació secular d'Schrödinger esdevé doncs

$$\hat{H}(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

o sia

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = E\psi(x) .$$

Aquesta equació indica que la funció d'ona ha de complir que la seva segona derivada és un múltiple d'ella mateixa.

Un conjunt de funcions normalitzades que compleixen la darrera equació és

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L}; n = 1, 2, 3, \dots, \infty$$

i el valor propi associat per a cadascuna d'elles és

$$E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{8mL^2}; n = 1, 2, 3, \dots, \infty .$$

Podríem haver trobat la constant de normalització o podem comprovar que la funció d'ona està normalitzada efectuant les integrals pertinents amb l'ajut de la relació trigonomètrica següent:

$$\sin^2 ax = \frac{1 - \cos 2ax}{2} .$$

Els resultats qualitius que obtindrem i que estudiarem, es poden extrapolar a sistemes més complicats.

Les funcions pròpies tenen la propietat addicional que estan normalitzades i compleixen amb les **condicions de contorn** del problema o lligadures geomètriques: han de valer zero en els extrems de la caixa perquè fora d'ella, atès que allà el potencial es fa infinit, la funció està definida com la constant zero. Aquesta restricció és la causa que les funcions d'ona siguin numerables i que el sistema presenti un espectre d'energies discret, quantitzat a través del nombre quàntic n . Les funcions pròpies també són contínues i de quadrat integrable. No són derivables en els extrems de la caixa si es considera que fora d'ella la funció està definida com la constant zero.

Les energies E_n són els valors permesos per a l'energia cinètica de la partícula. El fet que l'energia cinètica estigui quantitzada pot sorprendre perquè a nivell macroscòpic la interpretem com una variable contínua. Uns càlculs senzills ens farien veure que, efectivament, a nivell macroscòpic no podem percebre dita quantització perquè la separació energètica entre dos estats amb nombres quàntics consecutius es menyspreable. Dita separació es tan petita que podem considerar-la un infinitesimal. Aquest fet està associat al principi de correspondència de Bohr.

Segons el postulat de Born, la representació de la densitat de probabilitat mostra quines són les zones on preferentment es troba la partícula per a cada estat. Es veuen els **nodes** i els màxims de probabilitat. També s'observa com per alts nombres quàntics, la partícula tendeix a distribuir-se de forma uniforme al llarg de la caixa. En aquest cas es perd la noció d'ona i es passa a la del continu. De nou el principi de correspondència ha entrat en joc.

Caixa quàntica bidimensional

Una vegada es coneixen les solucions pròpies de la caixa monodimensional, es immediat estendre els resultats a una caixa amb més dimensions.

La resolució del problema per a una caixa rectangular de dimensions $a \times b$ involucra l'operador hamiltonià

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

Les funcions pròpies depenen de tres nombres quàntics (un per a cada dimensió espacial) i tenen la forma següent:

$$\psi_{n_x n_y n_z}(x, y, z) = \sqrt{\frac{4}{ab}} \sin \frac{n_x \pi x}{a} \sin \frac{n_y \pi y}{b} ; n_x, n_y = 1, 2, 3, \dots, \infty$$

amb valors propis iguals a:

$$E_{n_x n_y n_z} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} \right) = E_{n_x} + E_{n_y} ; n_x, n_y = 1, 2, 3, \dots, \infty .$$

En variar els tres nombres quàntics de forma independent, la caixa quàntica bidimensional pot presentar degeneracions. Per exemple, quan $a=b$ s'obtenen degeneracions per permutacions dels valors de n_x i n_y . En aquests casos, la funció d'ona és diferent per cada estat. Es poden donar també degeneracions per altres magnituds observables.

En fer una anàlisi de la funció d'ona i del seu mòdul al quadrat, s'aprecien línies nodals i punts de probabilitat màxima i mínima. De nou el principi de correspondència ens porta, en el límit de nombres quàntics molt grans, a la uniformització.

Caixa quàntica tridimensional

Per a una caixa quàntica tridimensional en forma de paral·lelepípede de dimensions $a \times b \times c$ l'operador hamiltonià és

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

Les funcions pròpies depenen de tres nombres quàntics (un per a cada dimensió espacial) i tenen la forma següent:

$$\psi_{n_x, n_y, n_z}(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{abc}} \sin \frac{n_x \pi x}{a} \sin \frac{n_y \pi y}{b} \sin \frac{n_z \pi z}{c} \quad ; \quad n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots, \infty$$

amb valors propis iguals a:

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\hbar^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) = E_{n_x} + E_{n_y} + E_{n_z} \quad ; \quad n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots, \infty .$$

En variar els tres nombres quàntics de forma independent, la caixa quàntica tridimensional pot presentar degeneracions. Per exemple, quan la caixa és cúbica ($a=b=c$) tenim varis nivells energètics degenerats.

2.7. L'àtom d'hidrogen

L'àtom d'hidrogen un dels pocs sistemes químics reals que es poden resoldre exactament utilitzant l'equació d'Schrödinger. El sistema està compost per dues partícules: un protó i un electró. El potencial entre ambdues ve donat per la llei de Coulomb. Si considerarem que el protó té una massa finita, el hamiltonià del sistema és

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$$

on la massa reduïda és $\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p}$ i el potencial d'atracció considerat és

$$V(x, y, z) = V(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$$

i, atès que fem el sistema de coordenades esfèriques, tenim

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

Quina és la representació de la gràfica de la funció potencial $V(r)$?

Hi ha un sistema d'unitats anomenat *sistema d'unitats atòmiques*, en les que el terme $\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$ es fa

la unitat i la massa de l'electró esdevé la unitat. És per això que en alguns llocs es pot veure escrit el Hamiltonià com

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{e^2}{r}$$

La simetria esfèrica del potencial permet resoldre molt fàcilment l'equació d'Schrödinger si s'utilitzen un sistema de coordenades adequades. Ja hem dit que aquest sistema és el de les coordenades esfèriques. El canvi de coordenades per passar del sistema cartesià a l'esfèric o viceversa és:

$$\begin{aligned} x &= r \sin\theta \cos\varphi & r &= \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \\ y &= r \sin\theta \sin\varphi & \theta &= \arccos z/r \\ z &= r \cos\theta & \varphi &= \arctan y/x \end{aligned}$$

i els intervals de definició de les noves coordenades són

$$\begin{aligned} r &\in [0, +\infty) \\ \varphi &\in [0, 2\pi] \\ \theta &\in [0, \pi] \end{aligned}$$

que permeten definir una aplicació bijectiva on cada punt geomètric es correspon amb una i només una coordenada espacial.

El diferencial de volum és

$$dV = r^2 \sin\theta \, dr \, d\theta \, d\varphi.$$

Com a regla mnemotècnica es pot prendre que si el volum d'una esfera és $V = \frac{4}{3}\pi r^3$, el diferencial de volum esfèric és $dV = (dV/dr)dr = 4\pi r^2 dr$. En aquest cas, però, la part angular del diferencial de volum ja s'ha integrat per tot l'espai.

El canvi de coordenades transforma també l'expressió de l'operador laplacià, que ara s'escriu com

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{r^2} \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

i, per tant, de l'equació d'Schrödinger que cal resoldre és:

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \right) \psi(r, \varphi, \theta) = E \psi(r, \varphi, \theta)$$

on s'aprecia que la funció d'ona també es dona en funció de les coordenades esfèriques. Aquesta equació diferencial es pot resoldre exactament. Igual que pel cas de la caixa quàntica multidimensional, hi ha una separació de variables. La funció d'ona per l'estat estacionari és

$$\psi_{nlm}(r, \varphi, \theta) = R_{nl}(r) [\Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\varphi)] = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

S'aprecia que la funció d'ona està quantitzada per tres nombres quàntics (n, l, m). Els rangs de valors per a cada nombre quàntic són:

nombre quàntic <u>principal</u> :	n :	1, 2, 3, ..., ∞	i per a cada valor de n
nombre quàntic <u>angular</u> :	l :	0, 1, 2, ..., $n-1$	i per a cada valor de l
nombre quàntic <u>magnètic</u> :	m :	$-l, -l+1, \dots, 0, 1, \dots, +l$	

La funció d'ona és el producte d'una funció radial (només depèn de la variable r) per una d'angular (només depèn dels dos angles). La funció angular s'anomena *harmònica esfèrica* i, alhora, també és el producte de dues funcions, cadascuna depèn d'un sol angle:

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\varphi)$$

Els nombres quàntics n i l que apareixen a la funció radial **no es postulen** sinó que sorgeixen de la resolució de l'equació d'Schrödinger.

Pel que respecte als valors propis obtinguts a l'equació d'Schrödinger, l'energia de cada estat només depèn del nombre quàntic n :

$$E_n = \frac{-\mu e^4}{8h^2 \epsilon_0^2} \frac{1}{n^2}$$

que en unitats atòmiques s'escriuria com

$$E_n = \frac{-\mu e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}$$

L'expressió per l'energia **es correspon amb la fórmula obtinguda per Bohr**. Podem escriure, doncs:

$$E_n = -R_H \frac{1}{n^2}$$

L'expressió explica els espectres dels àtoms hidrogenoides. Per ser més explícits, per un àtom hidrogenoide s'hauria d'haver resolt l'equació d'Schrödinger emprant el hamiltonià següent:

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{Z e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Les funcions d'ona depenen d'una variable r escalada (veure més endavant) i les energies de cada estat seran simplement igual a

$$E_n = -Z^2 R_H \frac{1}{n^2}$$

Aquests sistemes presenten degeneració. Això és degut al fet que l'energia de cada estat només depèn del nombre quàntic n . Donat un valor de n , tots els estats amb diversos valors de l i m estan degenerats, formant un sol nivell energètic identificat per n i amb una degeneració igual a n^2 .

Nota: el nombre quàntic magnètic m també es pot escriure com m_l .

2.8. Funcions d'ona radial i angular per àtoms hidrogenoides

Les taules que segueixen mostren, per alguns conjunts de nombres quàntics, quines són les funcions radial i angular associades. El producte de les dues funcions ens dona la funció d'ona completa. Es pot apreciar com la funció radial és compartida per les funcions d'ona que tenen els mateixos nombres quàntics n i l , mentre que les funcions d'ona amb els mateixos nombres quàntics l i m_l comparteixen la mateixa funció angular. Les funcions s'apliquen a tots els àtoms hidrogenoides.

Taula d'algunes funcions radials. S'ha definit el paràmetre $\rho = \frac{2Z}{na_0} r$

n	l	Orbital	$R_n(r)$
1	0	1s	$2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\rho}{2}}$
2	0	2s	$\frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} (2-\rho)e^{-\frac{\rho}{2}}$
2	1	2p	$\frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \rho e^{-\frac{\rho}{2}}$
3	0	3s	$\frac{1}{9\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} (6-6\rho+\rho^2)e^{-\frac{\rho}{2}}$
3	1	3p	$\frac{1}{9\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} (4-\rho)\rho e^{-\frac{\rho}{2}}$
3	2	3d	$\frac{1}{9\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \rho^2 e^{-\frac{\rho}{2}}$

Taula de funcions angulars (harmònics esfèrics). El nombre i és la unitat imaginària.

l	m_l	Orbital de tipus	Y_{lm}
0	0	s	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}}$
1	0	p	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cos \theta$
	± 1	p	$\mp \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sin \theta e^{\pm i\phi}$
2	0	d	$\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{\frac{1}{2}} (3 \cos^2 \theta - 1)$
	± 1	d	$\mp \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cos \theta \sin \theta e^{\pm i\phi}$
	± 2	d	$\left(\frac{15}{32\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$
3	0	f	$\left(\frac{7}{16\pi}\right)^{\frac{1}{2}} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)$

± 1	f	$\mp \left(\frac{21}{64\pi} \right)^{\frac{1}{2}} (5 \cos^2 \theta - 1) \sin \theta e^{\pm i\phi}$
± 2	f	$\left(\frac{105}{32\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \sin^2 \theta \cos \theta e^{\pm 2i\phi}$
± 3	f	$\mp \left(\frac{35}{64\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \sin^3 \theta e^{\pm i\phi}$

2.9. Nombres quàntics

$$\overline{n = 1 \quad 2 \quad 3 \quad \dots \quad \infty}$$

i per cada valor de n :

$$\overline{l = 0 \quad 1 \quad 2 \quad \dots \quad n - 1}$$

i per cada valor de l :

$$\overline{m = -l \quad -l + 1 \quad \dots \quad 0 \quad \dots \quad l - 1 \quad l}$$

Estructura dels nombres quàntics

n	l	m	Orbital	
1	0	0	1s	
2	0	0	2s	
		-1		
		1		
3	0	0	3s	
		-1		
		1		
	1	0	0	3p
			-1	
			1	
4	2	0	3d	
		-1		
		1		
	0	0	0	4s
			-1	
			1	
2	0	0	4p	
		-1		
		1		
	2	0	0	4d
			-1	
			1	
3	2	0	4d	
		-1		
		1		
	3	0	0	4f
			-1	
			1	
		2		
		3		

Nombre quàntic principal n

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

El seu valor determina l'energia de cada estat de l'àtom d'hidrogen. És per això que apareix a l'expressió de l'energia.

Ja s'ha comentat que, respecte als altres nombres quàntics, l'energia és un observable degenerat.

Nombre quàntic n	1	2	3	4	5	6	...
Nom que dóna a la capa electrònica	<i>K</i>	<i>L</i>	<i>M</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>P</i>	...

Nombre quàntic secundari o angular o del moment angular l

$l = 0, 1, 2, \dots, n-1$. Per a cada valor de n hi ha també n valors possibles de l .

Es relaciona amb el mòdul del moment angular orbital, L , al qual quantitza. En complir-se l'equació de valors i vectors propis

$$\hat{L}\psi = \sqrt{l(l+1)} \hbar \psi$$

es té que el mòdul de dit observable és

$$|\hat{L}| = \sqrt{l(l+1)} \hbar$$

Per exemple, si $l=1$, es té $|\hat{L}| = \sqrt{2} \hbar$.

El valor de l determina la **forma** de l'orbital atòmic. S'ha establert la nomenclatura següent:

Nombre quàntic l	0	1	2	3	4	5	6	...
Nom que es dóna a l'orbital	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	...

on les primeres lletres emprades tenen origen espectroscòpic (sharp, principal, diffuse, fundamental).

Nombre quàntic magnètic m o m_l

$m = -l, -l+1, \dots, 0, 1, \dots, +l$. Per cada valor de l es disposa de $2l+1$ valors de m .

Quantitza la projecció del vector moment angular, \hat{L} , sobre un eix predeterminat, que es sol definir com a eix z .

Es compleix l'equació de valors i vectors propis

$$\hat{L}_z \psi = m \hbar \psi$$

i això vol dir que el mòdul de la component \hat{L}_z de \hat{L} és

$$|\hat{L}_z| = m \hbar$$

Un electró amb un mòdul $|\hat{L}| \neq 0$ es pot considerar com un corrent elèctric que circula per un anell i, per tant, que està creant un petit camp magnètic degut al seu moviment. El nombre quàntic m indica la **direccionalitat** de l'orbital.

Continuant amb l'exemple anterior, si $l=1$, es té $|\hat{L}| = \sqrt{2} \hbar$ i la orientació d'aquest vector respecte a l'eix z està quantitzada: el vector escombra superfícies còniques que tenen una projecció sobre l'eix z igual a

$$\begin{cases} |\hat{L}_z| = \hbar ; m = 1 \\ |\hat{L}_z| = 0 ; m = 0 \\ |\hat{L}_z| = -\hbar ; m = -1 \end{cases}$$

Quan se sotmet un electró d'un àtom d'hidrogen sota l'efecte d'un camp magnètic \mathbf{B} que presenti línies de força en la direcció de l'eix z (de fet és el camp el que defineix dit eix), es produeix una interacció magnètica proporcional a la magnitud de camp i al valor del mòdul $|\hat{L}_z|$. El camp magnètic provoca la destrucció de la degeneració entre els estats amb un mateix valor de moment angular orbital l . Hi ha un desdoblament en $2l+1$ estats no degenerats. És l'anomenat **efecte Zeeman**.

Per a un valor donat de n hi ha un total de n^2 estats degenerats:

Donat un tipus d'orbital (fixat el nombre l) es disposa de $2l+1$ funcions orbitals. Si es considera l'spin aquest nombre és de $2(2l+1)$ **spinorbitals**. És per això que el nombre d'electrons que poden acomodar-se en un orbital de tipus s, p, d, f, \dots és 2, 6, 10, 14, ..., respectivament (cada vegada 4 més).

Nombre quàntic l	0	1	2	3	4	5	6	...	l	...
Nom que es dona a l'orbital	s	p	d	f	g	h	k
Número d'electrons com a màxim	2	6	10	14	18	22	26	...	$2(2l+1)$...

Per un valor donat del nombre quàntic n , el nombre total d'orbitals (sense comptabilitzar l'spin) és

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 2 \sum_{l=0}^{n-1} l + \sum_{l=0}^{n-1} 1 = 2 \frac{(n-1)n}{2} + n = n^2$$

Si es considera l'spin de l'electró, hi ha un total de $2n^2$ spinorbitals. És per això que el nombre d'elements que contempla un període de la **taula periòdica** segueix la seqüència 2, 8, 18, 32.

Nombre quàntic n	1	2	3	4	5	...	n	...
Número d'electrons com a màxim	2	8	18	32	50	...	$2n^2$...

2.10. Orbitals atòmics

La notació d'un orbital atòmic és nl_m : $1s_0$; $2s_0$; $2p_{-1}$, $2p_0$, $2p_1$; ... i també es pot emprar aquesta notació com a subíndex de la funció d'ona.

Hi ha tres definicions importants a recordar:

- Funció d'ona.
- Funció densitat de probabilitat.
- Funció de distribució radial.

A classe s'ha desenvolupat aquest apartat posat exemples referits a una funció ns hidrogenoide:

$$\psi_{1s}(r) = \left(\frac{1}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{-Zr}{na_0}}$$

Pel cas de l'hidrogen es té $Z=1$ i en coordenades atòmiques, atès que $a_0=1$, tenim que la funció normalitzada és:

$$\psi_{1s}(r) = \left(\frac{1}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-r}$$

La **funció de distribució** o **densitat de probabilitat** (es diu densitat perquè es divideix per un volum) és

$$\frac{dP}{dV} = \psi^* \psi$$

que pel nostre exemple és

$$\frac{dP}{dV} = |\psi_{1s}(r)|^2 = \frac{1}{\pi} e^{-2r}$$

Per altra banda, si emprem les coordenades polars esfèriques, tenim

$$dP = \psi^* \psi dV = \psi^* \psi r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi$$

i integrant per les coordenades angulars podem veure com varia la probabilitat únicament en funció del radi r :

$$dP(r) = \left[\int_0^\pi \sin\theta d\theta \right] \left[\int_0^{2\pi} d\varphi \right] r^2 \psi^* \psi dr = 4\pi r^2 \psi^* \psi dr$$

i això dóna lloc a la definició de la **funció de distribució radial**:

$$\frac{dP(r)}{dr} = 4\pi r^2 \psi^* \psi$$

Pel nostre exemple, queda

$$\frac{dP(r)}{dV} = 4\pi r^2 e^{-2r}$$

És interessant l'estudi de les funcions d'ona ψ , la funció de distribució $\psi^* \psi$ i la distribució radial de la probabilitat $4\pi r^2 \psi^* \psi$.

Per valors petits de r , encara que la funció de distribució tingui un valor gran, el valor del diferencial de volum és petit; per altra banda, per valors de r grans, encara que el diferencial de volum sigui gran, el valor de la distribució decau exponencialment. És per això que s'observa almenys un màxim en la distribució.

Per exemple, per l'orbital 1s, el màxim de la funció de distribució radial es troba a a_0 , mentre que el valor esperat de r és $\langle r \rangle = 3a_0/2$.

En aquest context podem definir el que anomenem **orbital**:

Un orbital és cadascuna de les funcions d'ona atòmiques monoelectròniques que descriuen el comportament de l'electró.

La "forma" de l'orbital es defineix a partir de la forma de les superfícies tridimensionals que fan d'envolvent d'una densitat de probabilitat predeterminada (normalment un 90%). D'aquesta manera, utilitzant la interpretació de Born, l'orbital o, més ben dit, la densitat de l'orbital, passa a tenir significat físic.

En aquest context, però, ha desaparegut el concepte d'òrbita tal i com l'entenia Bohr.

Cada orbital atòmic presenta

$$\frac{n - l - 1 \text{ nodes radials} \quad n - l \text{ màxims relatius per } n > 1.}{l \text{ nodes angulars}} \\ n - 1 \text{ nodes totals}$$

Per $n > 1$ (orbitals diferents del 1s) es té sempre que $\psi(0, \theta, \phi) = 0$.

Els orbitals p_x , p_y i p_z presenten un pla nodal cadascun d'ells: yz , xz i xy , respectivament, el darrer defineix la zona $\theta = \pi/2$. Alhora, tenen simetria cilíndrica respecta als eixos x , y i z , també de forma respectiva.

Se solen combinar els orbitals complexos per formar els reals, els quals ens són més habituals:

$$2p_{-1}, 2p_0, 2p_1 \rightarrow 2p_x, 2p_z, 2p_y$$

A partir de les funcions $2p_{-1}$ i $2p_1$, es poden construir les funcions reals normalitzades p_x i p_y . Les combinacions lineals que s'han de prendre són

$$\Psi_{2p_x} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{2p_{-1}} - \Psi_{2p_1}) \quad \text{i} \quad \Psi_{2p_y} = \frac{-1}{i\sqrt{2}}(\Psi_{2p_{-1}} + \Psi_{2p_1})$$

Trobarem les expressions explícites tenint en compte que els orbitals imaginaris són:

$$\Psi_{2p_{-1}} = R_{21}(r) \left[\left(\frac{3}{8\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \sin\theta e^{-i\varphi} \right] \quad \text{i} \quad \Psi_{2p_{+1}} = -R_{21}(r) \left[\left(\frac{3}{8\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \sin\theta e^{+i\varphi} \right]$$

on la funció radial és $R_{21}(r) = \left[\frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Zr}{a_0} \right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \right]$ i que a través de la relació d'Euler

$e^{i\varphi} = \cos\varphi + i\sin\varphi$, sumant i restant convenientment dita expressió amb la seva conjugada, s'obté que $2\cos\varphi = (e^{-i\varphi} + e^{i\varphi})$ i $2i\sin\varphi = (e^{i\varphi} - e^{-i\varphi})$.

- Per l'orbital p_x tenim

$$\begin{aligned} \Psi_{2p_x} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{2p_{-1}} - \Psi_{2p_{+1}}) = \frac{1}{\sqrt{2}} R_{21}(r) \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \sin\theta (e^{-i\varphi} + e^{i\varphi}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} R_{21}(r) \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \sin\theta 2\cos\varphi \end{aligned}$$

que, arreglat, dona finalment

$$\Psi_{2p_x} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Zr}{a_0} \right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \sin\theta \cos\varphi$$

- Similarment, per la funció p_y tenim

$$\begin{aligned} \Psi_{2p_y} &= \frac{-1}{i\sqrt{2}} (\Psi_{2p_{-1}} + \Psi_{2p_{+1}}) = \frac{-1}{i\sqrt{2}} R_{21}(r) \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \sin\theta (e^{-i\varphi} - e^{i\varphi}) \\ &= \frac{-1}{i\sqrt{2}} R_{21}(r) \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \sin\theta (-2)i\sin\varphi \end{aligned}$$

on es simplifiquen els signes negatius i els nombres i , obtenint-se

$$\Psi_{2p_y} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Zr}{a_0} \right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \sin\theta \sin\varphi$$

- La funció $2p_0 = 2p_z$ ja és una funció d'ona de variable real.

Es pot comprovar que els subíndexs x i y estan ben escollits:

- Per la funció $2p_x$, el terme $\cos\varphi$ força que la funció sigui nul·la en el lloc geomètric on $\varphi = \pi/2$ i $\varphi = 3\pi/2$ (pla nodal yz). Per altra banda, per a tots els valors de $\theta \in [0, \pi]$ el terme $\sin\theta$ sempre és positiu. També són sempre positius els valors que prenen els

termes radials. Llavors, degut al terme $\cos\varphi$, quan $\varphi=0$ (ens trobem en la direcció del semieix $+x$) la funció pren valors positius mentre que si $\varphi=\pi$ (ens trobem en la direcció del semieix $-x$) la funció adopta valors negatius. Tenim, doncs una funció que segueix la mateixa pauta d'orientació i de signes que l'eix x .

- Per la funció $2p_y$, el terme $\sin\varphi$ força que la funció sigui nul·la en el lloc geomètric on $\varphi=0$ o $\varphi=\pi$ (pla nodal xz). Com en el cas anterior, tots els valors dels termes radials i del terme $\sin\theta$ sempre són positius. En aquest cas, quan $\varphi=\pi/2$ (ens trobem en la direcció i sentit $+y$) la funció pren valors positius mentre que si $\varphi=3\pi/2$ (direcció i sentit $-y$) la funció adopta valors negatius. Tenim, doncs, efectivament, una funció que segueix la mateixa pauta d'orientació i de signes que l'eix y .

2.11. Spin electrònic.

L'existència de l'spin electrònic es va posar de manifest a partir de l'experiment de Phipps i Taylor el 1927.

Es va comprovar que hi havia una propietat que és independent de l'estat orbital de l'electró.

Els dos experimentadors treballaven amb àtoms d'hidrogen atòmic en el seu estat fonamental $1s$ (Stern i Gerlach experimentaren amb àtoms de plata a l'estat $5s^1$).

Es va fer passar un feix atòmic en una zona de l'espai on hi havia un camp magnètic. En un principi, no s'esperava interacció amb el camp magnètic perquè el nombre quàntic l valia $l=0$. Però no va ser així. L'electró té un moment angular propi no nul. És l'spin. Aquest moment interacciona amb el camp magnètic i posa de manifest l'existència d'aquesta propietat: el feix molecular es dividia en dues o més parts (feixos) que interaccionaven de forma simètrica amb el camp magnètic. Cada nou feix originat estava compost per àtoms que tenien un electró amb un determinat spin.

Es fa per analogia a la quantificació dels orbitals atòmics a través dels nombres quàntics l i m :

1. El moment angular d'spin, \vec{S} , té un mòdul $|\vec{S}| = \sqrt{s(s+1)}\hbar$ on s és el **nombre quàntic del moment angular d'spin**.

Aquest es va postular per analogia amb el moment angular orbital mecano quàntic \vec{L} , que té un mòdul $|\vec{L}| = \sqrt{l(l+1)}\hbar$. El valor de s per l'electró és $1/2$.

2. Per un valor donat de s , existeixen $2s+1$ projeccions possibles del moment angular d'spin sobre la direcció del camp magnètic aplicat.

Així, per l'electró hi ha $2s+1=2$ projeccions possibles. També l'analogia està en el fet que per cada nombre quàntic l hi ha $2l+1$ estats degenerats (aquest nombre es correspon amb el nombre d'impactes essencialment distints que s'obtenien a partir dels feixos i que eren detectables a l'experiment).

3. Les projeccions del vector \vec{S} sobre l'eix vénen quantitzades pel **nombre quàntic magnètic d'spin**, m_s , els valors del qual se situen entre $-s$ i $+s$ i presenten entre si diferències d'unitats senceres de \hbar .

Els mòduls possibles de les projeccions del vector són $|\vec{S}_z| = \frac{1}{2}\hbar$ i $|\vec{S}_z| = -\frac{1}{2}\hbar$. Els valors de $m_s=1/2$ i $m_s=-1/2$ s'associen a les funcions ortonormalitzades d'spin: α ($m_s=1/2$) i β ($m_s=-1/2$).

El producte d'una funció d'spin per un orbital espacial és un **spinorbital**. Un spinorbital només pot acomodar un sol electró.

Un electró està descrit per quatre nombres quàntics: n , l , m i m_s .

Quasi de forma simultània al desenvolupament de la mecànica quàntica, Uhlenbeck i Goudsmith ja van proposar l'existència de l'spin per tal de justificar el doblets i multiplets presents en els espectres atòmics. Posteriorment, a la teoria quàntica relativista de Dirac (1928) es va veure que

no calien els tres postulats d'spin. El concepte ja apareix de forma natural, sense haver de fer suposicions a priori.

A despit del que es fa a vegades, no és convenient associar la propietat d'spin a la "rotació" de l'electró. El comportament no és clàssic i cal postular de nou les seves propietats.

Un símil clàssic a considerar pot ser el de l'agulla d'una brúixola (vector \vec{S}) que s'orienta (en el cas de l'spin de forma quantificada) sota l'efecte d'un camp magnètic que defineix un eix particular que es pren com a eix z.

També cal entendre que, sota l'efecte del camp magnètic, els dos estats d'spin no tenen la mateixa energia. L'estat amb una projecció igual a $-\frac{1}{2}\hbar$ té una energia menor. Hi ha més àtoms en aquest estat (segons la distribució de Boltzmann) i es diu que la substància o la col·lectivitat és **paramagnètica**.

Ara es pot explicar perquè a l'espectre dels àtoms d'hidrogen apareixien els doblets que Sommerfeld va justificar: l'electró té un moment magnètic orbital i un altre d'spin. Es produeix una interacció energètica entre ambdós la qual depèn dels nombres quàntics m i m_s . Si $m=0$ la interacció és nul·la mentre que és positiva o negativa en els altres casos.

L'existència de l'spin suposa afegir al hamiltonià un terme addicional, normalment petit, anomenat **interacció spin-òrbita** el qual és proporcional al producte de $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$.

En aquesta taula es veu el paral·lisme que hi ha entre la descripció mecanoquàntica dels orbitals respecte a la de l'spin electrònic:

Moment angular orbital	Moment angular d'spin
<p>El seu mòdul és</p> $ \vec{L} = \sqrt{l(l+1)} \hbar$ <p>amb $l = 0, 1, 2, \dots$</p>	<p>El seu mòdul és</p> $ \vec{S} = \sqrt{s(s+1)} \hbar$ <p>amb el nombre quàntic del moment angular d'spin $s = 1/2$ per l'electró.</p>
<p>Donat un valor de l existeixen $2l+1$ valors de m:</p> $m = -l, -l+1, \dots, 0, 1, \dots, l-1, l$	<p>Donat el valor de $s=1/2$ existeixen $2s+1=2$ valors del nombre quàntic magnètic d'spin, m_s:</p> $m_s = -1/2, +1/2$
<p>La funció d'ona Ψ és també funció pròpia de l'operador \hat{L}_z amb valor propi</p> $ \vec{L}_z = m \hbar$ <p>que es correspon amb el mòdul de la seva projecció a l'eix z.</p> <p>Aquesta projecció està quantificada.</p>	<p>Les funcions d'spin α i β són funcions pròpies de l'operador \hat{S}_z amb valors propis respectius de $m_s=1/2$ i $m_s=-1/2$ complint-se</p> $ \hat{S}_z = m_s \hbar$ <p>que es correspon amb el mòdul de la seva projecció a l'eix z.</p> <p>Aquesta projecció està quantificada.</p>