

2.4. Conceptes generals i Mecànica Quàntica de Sistemes senzills

En aquesta segona part del tema 2 es mostra quina és la manera de procedir habitualment alhora d'estudiar un sistema quàntic. S'aprofita per donar solució a sistemes model simples a partir dels quals s'extreuen conceptes generals de la teoria i, alhora, ens seran d'utilitat més endavant. Aquests sistemes són:

- La partícula lliure en una dimensió: aquest és el model quàntic més simple que hi ha.
- La partícula en una caixa quàntica d'una, dos o tres dimensions: aquest sistema s'utilitza per modelar la translació molecular.
- L'oscil·lador harmònic: es tracta d'un model molt simplificat del comportament d'un enllaç molecular o d'un mode normal.
- El rotor rígid: serveix per modelar el moviment de rotació molecular.

Els models simples constitueixen idealitzacions físiques irrealitzables¹, tot i això, són de molta utilitat per estudiar, a tall d'aproximació, sistemes reals.

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 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.

2.4.1. La partícula lliure en una dimensió

Aprofitarem aquest exemple per veure com es segueixen els 5 passos que s'acaben de descriure i que cal seguir per estudiar un sistema des del punt de vista quàntic:

Pas 1. Es descriu quin és el sistema físic a estudiar

El sistema físic més senzill és el de la partícula lliure. El problema es correspon al del moviment lliure en una dimensió d'una partícula de massa m . Sobre la partícula no hi actuen forces exteriors (per això s'anomena partícula lliure).

Pas 2. Es construeix el seu operador hamiltonià

En aquest cas, atès que la partícula no està sotmesa a cap força exterior, el potencial al que està sotmès és constant:

$$0 = \vec{F} = -\vec{\nabla}V \Rightarrow V = ctt,$$

¹ És per això que, a vegades, algunes de les premisses dels postulats no es compleixen en aquests sistemes (per exemple, la impossibilitat de normalització de la funció d'ona de la partícula lliure o, en el cas de la funció d'ona de la caixa quàntica –que veurem més endavant–, la no condició de derivabilitat en els seus límits). Sempre podem argumentar que això és així pel fet que aquests sistemes no constitueixen una realitat física (no existeixen, per exemple, partícules lliures amb exactitud o potencials infinits).

i, arbitràriament, es pren com a zero. Així, el hamiltonià del sistema té com a part rellevant l'operador energia cinètica de la partícula.

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \hat{T} + 0 = \hat{T}.$$

Atès que només hi ha una sola partícula i aquesta es descriu en una sola dimensió, l'operador hamiltonià és

$$\hat{H} = \hat{T} = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$$

i l'equació diferencial d'Schrödinger que ens informa sobre quins seran els estats estacionaris del sistema és

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \Rightarrow \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}|\psi\rangle = E|\psi\rangle.$$

Pas 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. En aquest pas és on cal considerar les condicions de contorn pròpies del problema que es resol.

L'equació d'Schrödinger que se'ns planteja demana que la funció d'ona sigui tal que la seva segona derivada sigui un múltiple d'ella mateixa. Sabem que les funcions que compleixen això són les trigonomètriques sinus i cosinus o, en general, les exponencials complexes.

Exercici: dir perquè no és vàlida com a funció d'ona la funció exponencial de variable real.

L'equació a resoldre es pot escriure com

$$\frac{d^2}{dx^2}|\psi\rangle + \frac{8\pi^2m}{h^2}E|\psi\rangle = 0,$$

la qual presenta dues solucions fonamentals:

$$\text{Funcions pròpies: } \begin{cases} |\psi_1\rangle = Ae^{ikx} \\ |\psi_2\rangle = Be^{-ikx} \end{cases}.$$

amb valors propis corresponents

$$\text{Valors propis: } E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = E_c \geq 0$$

En aquestes expressions, $k \in R$ (és un nombre real arbitrari) i $A, B \in C, R$ (són nombres reals o complexos).

Exercici: demostrar que també és un ket apropiat qualsevol combinació lineal (real o complexa) de les dues funcions $|\psi_1\rangle$ i $|\psi_2\rangle$, és a dir, $|\psi\rangle = c_1|\psi_1\rangle + c_2|\psi_2\rangle$, $c_1, c_2 \in R, C$.

Atesa l'expressió de l'energia del sistema, s'aprecia que no hi ha quantització, l'espectre energètic de la partícula és un continuum. Una partícula lliure pot tenir una energia cinètica arbitrària.

També es pot escriure que

$$\begin{cases} |\psi_1\rangle = Ae^{i\sqrt{8\pi^2mE}\frac{x}{h}} \\ |\psi_2\rangle = Be^{-i\sqrt{8\pi^2mE}\frac{x}{h}} \end{cases}$$

Les funcions d'ona $|\psi_1\rangle$ i $|\psi_2\rangle$ són les dels estats estacionaris del sistema. És per això que les funcions densitat de probabilitat són constants:

$$|\psi_1|^2 = \psi_1^* \psi_1 = (Ae^{ikx})^* (Ae^{ikx}) = A^* e^{-ikx} A e^{ikx} = A^* A = |A|^2$$

i, anàlogament,

$$|\psi_2|^2 = \psi_2^* \psi_2 = (Be^{-ikx})^* (Be^{-ikx}) = B^* e^{ikx} B e^{-ikx} = B^* B = |B|^2.$$

Atès que aquestes dues quantitats són independents de la variable x , la probabilitat de trobar la partícula en una determinada regió de l'espai sempre és uniforme. La partícula està completament **deslocalitzada**².

² En aquest cas, la funció d'ona del sistema no és quadràticament integrable. Cal recórrer a la funció *delta de Dirac* per formalitzar aquest aspecte.

Pas 4. Es construeixen altres operadors associats a observables que es vulguin estudiar.

Ens podem preguntar quan val el moment de la partícula. L'operador que cal aplicar sobre les dues funcions pròpies és

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{d}{dx}.$$

Pas 5. Aplicant el cinquè postulat s'obtenen els valors o valors esperats de les magnituds que es volen mesurar del sistema.

En aquest cas, podem comprovar que les dues funcions $|\psi_1\rangle$ i $|\psi_2\rangle$ són funció pròpia de l'operador \hat{p}_x :

$$\begin{aligned}\hat{p}_x|\psi_1\rangle &= -i\hbar \frac{d}{dx} A e^{ikx} = -i\hbar A i k e^{ikx} = \hbar k A e^{ikx} = \hbar k |\psi_1\rangle \\ \hat{p}_x|\psi_2\rangle &= -i\hbar \frac{d}{dx} A e^{-ikx} = -i\hbar A (-i) k e^{-ikx} = -\hbar k A e^{-ikx} = -\hbar k |\psi_2\rangle.\end{aligned}$$

Els valors esperats de la propietat per a cada estat són:

$$\langle \hat{p}_x \rangle_{|\psi_1\rangle} = \hbar k = +\sqrt{2mE} \quad \text{i} \quad \langle \hat{p}_x \rangle_{|\psi_2\rangle} = -\hbar k = -\sqrt{2mE}.$$

En relació al principi d'incertesa, podem dir que, degut al fet que es coneix el moment (la velocitat) amb tota precisió, la seva posició queda totalment indeterminada, per això la partícula està deslocalitzada.

Atesos els comentaris fets en enunciar el cinquè postulat (en relació a si la funció pròpia de l'operador de l'observable coincideix amb la funció pròpia del sistema), els valors propis són precisament els valors esperats de la propietat per a cada estat:

$$\langle \hat{p}_x \rangle = \pm \sqrt{2mE}.$$

Aquest és el mateix resultat que s'obté en mecànica clàssica: atès que l'energia de la partícula és cinètica, clàssicament es pot escriure $E_c = mv^2/2$ i $p_x = mv = \pm \sqrt{2mE_c}$. El signe és positiu o negatiu en funció del signe de la velocitat, és a dir, en funció de cap a quin costat de la recta monodimensional es mou la partícula.

Pel que respecta a aquest sistema, no hi ha quantització. A una partícula lliure se li pot donar l'energia que es vulgui. En relació al principi d'incertesa, podem dir que, degut al fet que es coneix el moment (la velocitat) amb tota precisió, la seva posició queda totalment indeterminada, per això la partícula està deslocalitzada. Es compleix la desigualtat de Heisenberg:

$$\underbrace{\Delta x}_{\infty} \underbrace{\Delta p_x}_0 \geq \frac{\hbar}{2}.$$

Aquest sistema es pot assimilar al d'un electró quan és arrencat d'un àtom: la seva energia deixa d'estar quantitzada i la seva posició passa a ser totalment incerta.

Exercici: comprovar que, en el cas de considerar el ket suma $|\psi\rangle = |\psi_1\rangle + |\psi_2\rangle$, la funció és sinusoidal, no és funció pròpia de l'operador moment lineal (\hat{p}_x) i que, en aplicar la recepta donada en el cinquè postulat, el seu valor esperat es fa nul: $\langle \hat{p}_x \rangle = 0$.

Exercici: Demostrar que la suma d'una constant C a un Hamiltonià \hat{H} independent del temps deixa invariables les funcions d'ona de l'estat estacionari i suma C a cada valor propi de l'energia.

Si es compleix que $\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$, podem construir el hamiltonià pertorbat $\hat{H}' = \hat{H} + C$ i analitzar les seves funcions i valors propis:

$$\hat{H}'|\psi\rangle = (\hat{H} + C)|\psi\rangle = \hat{H}|\psi\rangle + C|\psi\rangle = E|\psi\rangle + C|\psi\rangle = (E + C)|\psi\rangle$$

Aquesta igualtat demostra que cada funció pròpia $|\psi\rangle$ continua essent funció pròpia de l'operador pertorbat \hat{H}' però amb valor propi $E+C$.

2.4.2. La partícula en caixes quàntiques monodimensional, bidimensional i tridimensional

El model de la partícula en una caixa és útil per modelar diferents sistemes, per exemple:

- El moviment translacional de les partícules d'un gas ideal.
- Els electrons en metalls.
- Els electrons π de hidrocarburs conjugats.

2.4.2.1. La partícula en una caixa quàntica monodimensional

Aquest sistema ideal està constituït per una partícula de massa m situada dins un segment finit monodimensional d'amplada a . El potencial dins de la 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 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. Ateses aquestes circumstàncies, la funció d'ona pren el valor numèric de zero fora de la caixa³. A partir d'ara, només considerarem la porció de la funció d'ona definida dins ella.

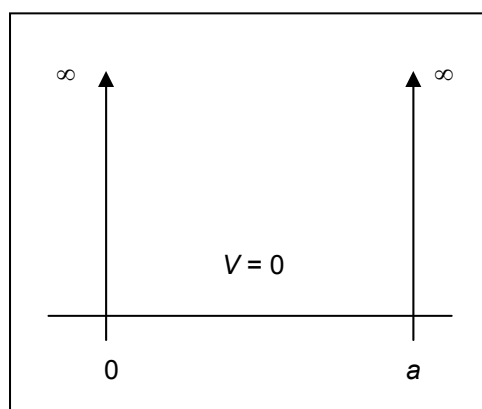


Figura 2.2. Representació esquemàtica de la caixa quàntica monodimensional d'allargada L .

A la Figura 2.2 es representa la caixa i el potencial al que està sotmesa la partícula. Per aquest sistema, en haver definit com a nul l'operador energia potencial, l'operador Hamiltonià s'identifica amb l'operador energia cinètica de la partícula i, segons els postulats de la Mecànica Quàntica, aquest és igual a

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

el qual només depèn d'una coordenada atès el caràcter monodimensional del problema. La funció d'ona també només depèn de la variable x i l'equació secular d'Schrödinger esdevé, doncs,

³ En Mecànica Quàntica s'afirma que el mòdul al quadrat de la funció d'ona és una funció densitat de probabilitat. Atès que la partícula no pot escapar de dins la caixa, aquesta funció densitat de probabilitat ha de ser nul·la a fora i, per tant, la funció d'ona també ha de presentar allà el valor numèric zero.

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

o sia

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

Aquesta equació diferencial és la mateixa que la del problema de la partícula lliure. Les solucions bàsiques $|\psi_1\rangle$ i $|\psi_2\rangle$ es poden combinar linealment per obtenir, tot fent ús de les relacions d'Euler, la funció

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= |\psi_1\rangle + |\psi_2\rangle = A e^{ikx} + B e^{-ikx} \\ &= A[\cos(kx) + i\sin(kx)] + B[\cos(kx) - i\sin(kx)] = \\ &= (A + B)\cos(kx) + i(A - B)\sin(kx) = C\sin(kx + \delta) \end{aligned}$$

o bé

$$|\psi\rangle = C\sin\left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} x + \delta\right).$$

La funció $|\psi\rangle$ és la solució a un dels problemes proposats a la secció de la partícula lliure. Aquí s'ha triat l'expressió sinusoidal per tal de poder aplicar les condicions de contorn del problema. Aquesta és la característica que fa diferent el problema de la caixa quàntica del de la partícula lliure: les funcions d'ona de cada estat han de presentar la propietat addicional de compliment amb les *condicions de contorn* del problema: valen zero en els extrems de la caixa⁴. Aquesta restricció és la causa que les funcions d'ona i les respectives energies siguin numerables a través del nombre quàntic n i, per tant, que el sistema presenti un espectre d'energies discret, és a dir, **quantitzat**.

Les condicions de contorn que ha de complir la funció d'ona de la partícula de la caixa monodimensional són:

$$|\psi(x)\rangle = 0; \quad a \leq x \leq 0.$$

Atès que el potencial es fa infinit a fora de la caixa, la funció d'ona ha de valer zero fora d'ella (així la densitat de probabilitat també valdrà zero) i com que la funció d'ona total ha de ser contínua, no hi ha més remei que forçar que el valor de la funció d'ona es faci també nul en els extrems. S'ha de complir, doncs que

$$\begin{aligned} 1) \quad |\psi(x=0)\rangle &= 0 \quad \Rightarrow \quad \delta = 0 \\ 2) \quad |\psi(x=a)\rangle &= 0 \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}} a = n\pi, \text{ amb } n=1,2,3,\dots,\infty. \end{aligned}$$

Per tant, el conjunt de funcions que compleixen totes les condicions posades són

$$|\psi_n(x)\rangle = A\sin\frac{n\pi x}{a}; \quad n = 1,2,3,\dots,\infty$$

⁴ Els postulats de la Mecànica Quàntica demanen que aquesta funció sigui contínua i derivable. A fora de la caixa s'assumeix que la funció d'ona local val zero (d'aquesta manera la densitat de probabilitat també val zero). Tot i això, per aquest sistema no es compleixen les condicions de derivabilitat de la funció d'ona en tots els seus punts.

on A és una constant numèrica (factor de fase) i el valor propi associat per a cadascuna d'elles és

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

El número enter n s'anomena **número quàntic**.

Podem comprovar que els valors **quantitzats** i permesos de l'energia es poden associar als d'una ona estacionària:

$$\text{Si } E_n = \frac{n^2 h^2}{8ma^2} = E_c = \frac{p^2}{2m} \Rightarrow p = \frac{nh}{2a} = \frac{h}{\lambda} \Rightarrow n \frac{\lambda}{2} = a.$$

La longitud d'ona de cada ona estacionària és

$$\lambda = \frac{2a}{n}.$$

Exercici: trobar la constant de normalització de la funció d'ona de la partícula en una caixa quàntica monodimensional. Es disposa de la relació trigonomètrica següent: $\sin^2(ax) = [1 - \cos(2ax)]/2$.

Les funcions d'ona normalitzades són

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

Hem vist que les condicions de contorn són 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.

Exercici: calcular la separació energètica que hi ha entre el primer estat (el fonamental, $n=0$) i el primer excitat ($n=1$) per una partícula de massa 1 g que es troba en una caixa quàntica monodimensional d'allargada 1 m.

L'energia depèn de forma inversa amb el quadrat de l'amplada de la caixa. A mesura que la caixa es va fent més ampla, els valors de les energies dels (infinit) estats quàntics es van apropant. En el

límit, es perd la quantització, l'espectre energètic esdevé continu i el sistema passa a ser el de la partícula lliure.

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 a nombres quàntics alts, 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. El **principi de correspondència de Bohr** (1923) ens dóna l'explicació d'aquest fet:

Principi de correspondència de Bohr:

En el límit de nombres quàntics molt grans, la mecànica quàntica es correspon amb la clàssica.

El concepte de la caixa quàntica és d'utilitat per a modelar els diversos estats translacionals que pot presentar una partícula en moviment. Les energies E_n són els valors permesos de la seva energia cinètica. El fet que l'energia cinètica estigui quantitzada pot sorprendre perquè a nivell macroscòpic la interpretem com una variable contínua. Un cop d'ull i una reflexió al càlcul proposat a l'exercici de més amunt ens farà veure que, efectivament, a nivell macroscòpic no podem percebre dita quantització atès que la separació energètica entre dos estats amb nombres quàntics consecutius és menyspreable⁵. Dita separació és tan petita que podem considerar-la un infinitesimal. Això permetrà tractar l'espectre energètic com un continu.

Podem destacar alguns resultats qualitius, alguns dels quals es podran extrapolar més endavant a sistemes més complicats:

1. El nivell de mínima energia translacional es correspon amb nombres quàntics iguals a la unitat, els quals estan associats a una energia no nul·la anomenada **energia residual** o de **punt zero**: l'energia cinètica mínima de la partícula (la que s'obté quan $n=1$) no és zero. L'origen d'aquest fet el podem trobar en el principi d'incertesa: atès que la incertesa en la posició no és nul·la (és de l'ordre de l'amplada de la caixa, a), la incertesa en la quantitat de moviment no pot ser zero i, per tant, la partícula sempre es mou. També es pot argumentar dient que la funció d'ona no pot ser una ona plana (no hi hauria partícula a descriure) sinó que ha de presentar certa corbatura. Això implica que el terme $\nabla^2\psi$ no sigui nul i, en conseqüència, que l'energia cinètica tampoc ho sigui. En el cas de la partícula lliure, el valor d'energia zero estava permès (incertesa en p igual a zero) perquè la incertesa en la posició era infinita.
2. Els nivells d'energia quantitzats només apareixen quan confinem la partícula en una determinada regió de l'espai, és a dir, quan imposem certes **condicions de contorn**.
3. La diferència energètica entre nivells augmenta amb el número quàntic. Aquest fet no es reproduïx sempre en sistemes quàntics models o en sistemes més complicats.
4. La quantització es fa més palesa (augmenta la separació de nivells) si disminueixen la massa de la partícula o l'amplada de la caixa. Això és comprensible: en reduir les dimensions del sistema, aquest esdevé encara "més microscòpic" i, per tant, les característiques quàntiques s'accentuen.
5. La funció d'ona és real i té regions positives i negatives. En ser contínua, això vol dir que hi ha regions de l'espai (en aquest model, punts i, en general, plans o superfícies) on la funció

⁵ I, a més a més, cal considerar el *principi d'incertesa de Heisenberg*, el qual ens informa que és inútil pensar en termes d'energies perfectament definides.

d'ona es fa nul·la. Aquest punts són els **nodes** de la funció d'ona. Quan més gran és el número de nodes, més alta és l'energia corresponent a aquella funció d'ona.

6. Es reproduceix el principi de correspondència de Bohr: en augmentar el nombre quàntic, la probabilitat de trobar la partícula en una determinada regió de l'espai es fa cada vegada més uniforme. En el límit, qual el número quàntic n tendeix a infinit, la funció densitat de probabilitat és la mateixa a qualssevol punt de l'espai.

2.4.2.2. 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. Això és degut a que el problema permet l'aplicació del mètode de separació de variables descrit en el tema de fonaments matemàtics.

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

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

Aquest hamiltonià és suma de dos hamiltonians que depenen de coordenades 3 diferents. Cada hamiltonià té com a solució de la seva equació secular les mateixes funcions i valors propis de la caixa quàntica monodimensional. Així doncs, apel·lant el mètode de separació de variables, les funcions pròpies del hamiltonià $\hat{H}(x,y)$ són productes de funcions d'ona de la caixa monodimensional, cadascuna dependent d'una coordenada diferent. Alhora, els seus valors propis seran la suma dels valors propis associats a cada dimensió:

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

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

amb valors propis iguals a:

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

Exercici: demostrar que el producte de funcions normalitzades que depenen de variables diferents és també una funció normalitzada.

S'entén com a **degeneració** el fet que diferents funcions d'ona comparteixin el mateix valor propi. Això vol dir que en un determinat nivell energètic s'hi ubiquen diferents estats quàntics del sistema. En el model de la caixa quàntica monodimensional no hi ha degeneracions, cada funció d'ona tenia associada una energia que era diferent de totes les altres. Això és degut al fet que aquell problema és monodimensional. Els sistemes quàntics monodimensionals mai poden presentar degeneració. No succeeix el mateix en els sistemes de més d'una dimensió, com el que ara tractem. Per exemple, en el cas de la caixa quàntica quadrada (aquella en la que $a=b$) s'obtenen degeneracions per permutacions dels valors de n_x i n_y . Per exemple,

$$\text{si bé } |\psi_{1,2}\rangle \neq |\psi_{2,1}\rangle, \text{ es compleix que } E_{1,2} = E_{2,1} = \frac{5\hbar^2}{8ma^2},$$

tot i que les dues funcions esmentades, en ser diferents, descriuen realitats físiques distintes. La degeneració està lligada a la simetria del sistema. Hem de pensar que les coordenades x i y són *indistingibles* i que nosaltres, en representar-les, les hi atribuïm una orientació espacial relativa totalment arbitrària.

En els casos on hi ha degeneració, si bé la funció d'ona és diferent per cada estat, a part de l'energia, també es poden donar també degeneracions per altres magnituds observables (\hat{p} , \hat{L}).

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 de Bohr ens porta, en el límit de nombres quàntics molt grans, a la uniformització de la funció densitat.

2.4.2.3. 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

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

En recórrer al mètode de separació de variables, es troba que les funcions pròpies depenen de tres nombres quàntics (un per a cada dimensió espacial) i tenen, una vegada normalitzades, la forma següent:

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

la qual depèn de tres nombres quàntics independents, n_x , n_y i n_z . Els valors propis corresponents són

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

Cadascun del tres sumands que apareixen a l'expressió anterior es pot associar a una energia lligada a una dimensió espacial.

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

La caixa quàntica tridimensional ens pot servir per modelar el comportament de les partícules dins els recipients que les contenen, per exemple, les que formen un gas considerat ideal.

Exercicis resoltos:

1. Comprovar que les funcions i valors propis de la caixa quàntica monodimensional compleixen l'equació d'Schrödinger de la que provenen. Demostrar que les funcions pròpies donades en el text

estan normalitzades. Es coneix el resultat de la integral següent: $\int_0^{\pi} \sin^2(nx) dx = \frac{\pi}{2}$.

Per tal de demostrar el compliment de l'equació d'Schrödinger, començarem plantejant quant val el producte del hamiltonià per la funció:

$$\hat{H}|\psi_n\rangle = \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \right) \left(\sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a} \right) = -\sqrt{\frac{2}{a}} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \left(\sin \frac{n\pi x}{a} \right)}{dx^2}$$

d'on

$$\hat{H}|\psi_n\rangle = \sqrt{\frac{2}{a}} \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{a} \right)^2 \sin \frac{n\pi x}{a}.$$

Reorganitzant i identificant termes, comprovem que la funció utilitzada era funció pròpia de l'operador hamiltonià:

$$\hat{H}|\psi_n\rangle = \left(\frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \right) \left(\sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a} \right) = \left(\frac{n^2 \hbar^2}{8ma^2} \right) |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle.$$

De passada, per comparació dels dos termes de la darrera igualtat, hem deduït quin és el valor propi associat a cada funció pròpia.

Pel que respecta a la normalització de les funcions d'ona, cal comprovar que la següent integral val 1:

$$\int_0^L |\psi_n(x)|^2 dx = \frac{2}{a} \int_0^L \sin^2 \frac{n\pi x}{a} dx.$$

Fent el canvi de variable $y = \pi x/a$, llavors $dy = \pi dx/a$ i la integral esdevé

$$\frac{2}{a} \frac{a}{\pi} \int_0^{\pi} \sin^2(ny) dy = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi} \sin^2(ny) dy.$$

on s'ha canviat un límit d'integració i s'han fet les simplificacions escaients. Obtenim el resultat desitjat aplicant la integral de l'enunciat

$$\frac{2}{\pi} \int_0^{\pi} \sin^2(ny) dy = \frac{2}{\pi} \frac{\pi}{2} = 1.$$

2. Considerar el gas He confinat en un recipient monodimensional d'1m d'allargada a 25°C. Sabent que, per aquest grau de llibertat, l'energia cinètica mitjana per molècula és de $kT/2$, on $k = 1.381 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ és la constant de Boltzmann, calcular:

- a) El nombre quàntic translacional aproximat n que té associat un àtom d'heli en aquestes condicions.
 b) La separació energètica entre dos estats quàntics translacionals propers.

- a) Igualarem l'energia cinètica, E_c , a l'energia de l'estat quàntic translacional que està ocupant la molècula. Llavors:

$$E_c = \frac{n^2 h^2}{8ma^2}$$

d'on

$$n = \frac{2a}{h} \sqrt{2mE_c} = \frac{2a}{h} \sqrt{mkT}$$

on ja hem substituït el valor de l'energia cinètica mitjana d'un àtom. Obtenim el valor numèric aproximat de $n=5 \cdot 10^{11}$ i així comprovem que, ja per a sistemes microscòpics, els nombres quàntics translacionals són molt grans.

- b) A partir de l'expressió per a l'energia de l'estat n -èssim, podem obtenir fàcilment la separació entre dos estats amb nombres quàntics consecutius:

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = \left[(n+1)^2 - n^2 \right] \frac{h^2}{8ma^2} = (2n+1) \frac{h^2}{8ma^2} .$$

Aplicant aquest resultat a les dades numèriques del problema s'obté una separació energètica molt petita, la qual és indetectable experimentalment:

$$\Delta E = (2n+1) \cdot 8.3 \cdot 10^{-45} \text{ J} \approx (10 \cdot 10^{11}) \cdot (8.3 \cdot 10^{-45}) \text{ J} = 8.3 \cdot 10^{-33} \text{ J} .$$

3. Estudiar la degeneració d'estats en els models de les caixes quàntiques quadrada i cúbica.

L'expressió de l'energia de la caixa quàntica bidimensional que s'acaba de veure en el problema anterior posa de manifest que hi ha degeneració d'estats quan $a=b$. En aquest cas, l'energia dels diferents estats ve donada per l'expressió

$$E_{n_x n_y} = \frac{h^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2) \quad ; \quad n_x, n_y = 1, 2, 3, \dots, \infty .$$

Per exemple, el primer cas de degeneració el trobem quan els dos nombres quàntics prenen els valors 1 i 2: l'energia que s'obté quan es satisfan els valors $n_x=1$ i $n_y=2$ és la mateixa que la obtinguda quan $n_x=2$ i $n_y=1$. Aquestes dues possibilitats caracteritzen dos estats que formen un nivell doblement degenerat. Es disposa d'una degeneració en tots els casos en els que la suma dels quadrats dels nombres quàntics, $n_x^2 + n_y^2$, es pot obtenir de més d'una manera. La Taula 2.1 llista els primers casos de degeneració d'aquest sistema. Els diferents estats es mostren especificant els nombres quàntics (n_x, n_y) . L'energia és dona en unitats de $h^2/8ma^2$ especificant el valor de l'enter $n_x^2 + n_y^2$.

| Estats per a cada nivell. | Energia | Degeneració |
|---------------------------|---------|-------------|
|---------------------------|---------|-------------|

| Conjunts de valors (n_x, n_y) | | | |
|---------------------------------|----|----|---|
| 26 | 62 | 40 | 2 |
| 16 | 61 | 37 | 2 |
| 35 | 53 | 34 | 2 |
| 44 | | 32 | 1 |
| 25 | 52 | 29 | 2 |
| 15 | 51 | 26 | 2 |
| 34 | 43 | 25 | 2 |
| 24 | 42 | 20 | 2 |
| 33 | | 18 | 1 |
| 14 | 41 | 17 | 2 |
| 23 | 32 | 13 | 2 |
| 13 | 31 | 10 | 2 |
| 22 | | 8 | 1 |
| 12 | 21 | 5 | 2 |
| 11 | | 2 | 1 |

Taula 2.1. Degeneració dels primers nivells de la caixa quàntica bidimensional quadrada. L'energia de cada estat es dona en unitats de $h^2/8ma^2$ especificant el valor de l'enter $n_x^2+n_y^2$. Cada parella de nombres quàntics (n_x, n_y) es dona amb el format $n_x n_y$.

Quelcom semblant li ocorre al model de la caixa quàntica cúbica ($a=b=c$). A la Taula 2.2 es veu quina és la degeneració de cada nivell per aquest sistema. Els diferents estats es mostren especificant els nombres quàntics $n=(n_x, n_y, n_z)$. L'energia és dona en unitats de $h^2/8ma^3$ especificant el valor de $n_x^2+n_y^2+n_z^2$.

En ambdós casos, els nombres de degeneració no segueixen una pauta general.

| Estats per a cada nivell. Conjunts de valors (n_x, n_y, n_z) | Energia | Degeneració |
|---|---------|-------------|
| 116 161 235 253 325 352 523 532 611 | 38 | 9 |
| 244 424 442 | 36 | 3 |
| 135 153 315 351 513 531 | 35 | 6 |
| 334 343 433 | 34 | 3 |
| 144 225 252 414 441 522 | 33 | 6 |
| 125 152 215 251 512 521 | 30 | 6 |
| 234 243 324 342 423 432 | 29 | 6 |
| 115 151 333 511 | 27 | 4 |
| 134 143 314 341 413 431 | 26 | 6 |
| 224 242 422 | 24 | 3 |
| 233 323 332 | 22 | 3 |
| 124 142 214 241 412 421 | 21 | 6 |
| 133 313 331 | 19 | 3 |
| 114 141 411 | 18 | 3 |
| 223 232 322 | 17 | 3 |
| 123 132 213 231 312 321 | 14 | 6 |
| 222 | 12 | 1 |
| 113 131 311 | 11 | 3 |
| 122 212 221 | 9 | 3 |
| 112 121 211 | 6 | 3 |
| 111 | 3 | 1 |

Taula 2.2. Degeneració dels primers nivells de la caixa quàntica tridimensional cúbica. L'energia de cada estat és dona en unitats de $h^2/8ma^3$ especificant el valor de $n_x^2+n_y^2+n_z^2$. Cada parella de nombres quàntics (n_x, n_y, n_z) es dona amb el format $n_x n_y n_z$.

4. Deduir quines són les funcions i els valors propis de la caixa quàntica multidimensional de dimensions $X_1 \times X_2 \times \dots \times X_N$. Fer-ho aplicant la tècnica de la separació de variables.

Atès el mètode de la separació de variables, les funcions pròpies tindran la forma de productori de N funcions corresponents a una caixa quàntica monodimensional

$$\left| \psi_{n_1, n_2, \dots}(x_1, x_2, \dots) \right\rangle = \frac{2^N}{\sqrt{\prod_{i=1}^N X_i}} \prod_{i=1}^N \sin \frac{n_i \pi x_i}{X_i} \quad ; \quad n_1, n_2, \dots = 1, 2, 3, \dots, \infty$$

Les energies dels diferents estats depenen també dels números quàntics i vénen donades per la suma de les N energies de les corresponents caixes monodimensionals:

$$E_{n_1, n_2, \dots} = \frac{h^2}{8m} \sum_{i=1}^N \frac{n_i^2}{X_i^2} \quad ; \quad n_1, n_2, \dots = 1, 2, 3, \dots, \infty .$$

2.4.3. L'oscil·lador harmònic

L'oscil·lador harmònic és un dels models més simples que hi ha per descriure l'enllaç interatòmic. Permet descriure en primera aproximació el fenomen de la vibració molecular. En una molècula diatòmica s'accepta que els dos àtoms enllaçats fan el paper de dues masses m_1 i m_2 separades una distància variable a través de l'enllaç químic. Respecta a l'enllaç, la seva capacitat d'unió atòmica i el seu comportament dinàmic es descriu a través del model d'una molla. Es demostra que es pot simplificar el problema i separar-lo en els seus graus de llibertat: un de translacional i referit només al centre de masses del sistema (la seva solució és el de la partícula lliure) i l'altre expressat en termes de les coordenades internes i que descriu purament el moviment intern vibracional. Aquest darrer problema es formula en termes d'una única massa que és la reduïda de les dues originals:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}.$$

Aquest concepte que s'aplica a les molècules diatòmiques es pot estendre formalment per descriure oscil·lacions conjuntes (acoblades i concertades) de diversos àtoms d'una molècula poliatòmica. Són els anomenats **modos normals** de vibració. Ens centrarem, doncs, en el model teòric de l'oscil·lador.

Un oscil·lador harmònic està constituït per una massa μ sotmesa a una força recuperadora proporcional a un desplaçament x , $F = -\kappa x$, la qual origina un potencial harmònic de la forma $V = \kappa x^2 / 2$. El model és apropiat per descriure la dinàmica de la massa unida a un suport rígid mitjançant una molla. La variable x és el desplaçament respecte a la posició d'equilibri.

El hamiltonià del sistema, escrit en funció de la massa reduïda μ , és

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \frac{-\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} \kappa x^2$$

i l'equació d'Schrödinger que cal resoldre esdevé:

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} \kappa x^2 \right) \psi(x) = E \psi(x).$$

Les funcions pròpies són:

$$|\psi_v(x)\rangle = N_v H_v \left(\alpha^{1/2} x \right) e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} \quad ; \quad v = 0, 1, 2, \dots, \infty,$$

on N_v és la constant de normalització:

$$N_v = \frac{1}{\sqrt{2^v v!}} \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/4},$$

les funcions $H_v(x)$ són els polinomis d'Hermite⁶ de grau v . Aquests polinomis satisfan la fórmula de Rodrigues:

⁶ Charles Hermite (Dieuze, Lorena, 1822 – París 1901), matemàtic francès. Treballà en el camp de les matemàtiques pures: les funcions el·líptiques i la teoria dels nombres. Va introduir les anomenades formes Hermítiques (formes bilineals en els espais vectorials), va ser el primer en resoldre una equació quàntica i va provar que el nombre e és transcendental (1873).

$$H_v(y) = (-1)^v e^{y^2} \frac{d^v e^{-y^2}}{dy^v},$$

la qual es pot entendre com la seva definició.

La constant α és

$$\alpha = \frac{1}{\hbar} \sqrt{\kappa \mu}.$$

Els valors propis són

$$E_v = h\nu \left(v + \frac{1}{2} \right); \quad v = 0, 1, 2, \dots, \infty,$$

essent ν la freqüència d'oscil·lació:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}}$$

i també es defineix la freqüència angular

$$\omega = 2\pi\nu.$$

L'energia del sistema està quantitzada per un nombre quàntic v . Atès que el sistema és monodimensional, l'espectre energètic no és degenerat. Apreciem a l'expressió de l'energia que el menor valor d'energia vibracional possible no és zero sinó $h\nu/2$. A aquesta energia se l'anomena **energia residual** o **energia del punt zero** (també la trobem en el cas de la caixa quàntica de una o més dimensions). La vibració d'un enllaç molecular presenta aquesta energia fins i tot en el zero absolut de temperatures. Aquest concepte també és aplicable a les oscil·lacions que experimenten les partícules constituents d'un cristall. Veiem que, en la teoria clàssica, un oscil·lador pot tenir energia vibracional zero (no vibra), però que en mecànica quàntica això no està permès. Es tracta d'una conseqüència del principi d'incertesa de Heisenberg: si no hi hagués vibració, tant la posició com el moment de la partícula tindrien valors precisos (r_e i 0, respectivament).

Una característica rellevant que presenta l'espectre d'energies de l'oscil·lador harmònic és que els diferents estats vibracionals consecutius estan sempre equiespaiats una distància energètica fixa $h\nu$, tal i com s'infereix de l'expressió matemàtica de l'energia.

Ja hem dit que els estats vibracionals moleculars els tractarem utilitzant el model de l'oscil·lador harmònic. Nogensmenys, aquest model es pot millorar aplicant correccions anharmòniques al potencial que apareix al hamiltonià. Si bé aquestes correccions són molt més realistes respecte al comportament real d'un enllaç químic, i sobretot pel que respecta a les molècules diatòmiques, el tractament matemàtic es complica i no el considerarem en aquest text.

A la figura es poden veure les formes de les primeres funcions d'ona. Les funcions amb nombre quàntic v parell són simètriques respecte al punt $x=0$ (es tracta de funcions parelles, aquelles que $f(x)=f(-x)$), mentre que les que tenen número quàntic v senar són antisimètriques respecte al mateix punt (funcions imparelles, $f(x)=-f(-x)$).

En analitzar la funció densitat, $|\psi|^2$, en relació al seu significat (interpretació de Born) podem comentar una diferència important respecte al comportament clàssic: En el primer estat o **estat fonamental** ($v=0$) al voltant de la posició d'equilibri és on es fa màxima la probabilitat de trobar la partícula, mentre que, clàssicament, en aquesta zona la probabilitat es fa mínima atès que a l'origen la massa presenta velocitat màxima. En canvi, clàssicament, les velocitats mínimes es troben en els punts de retorn (extrems de la trajectòria) i, per tant, allà hi ha la màxima probabilitat de trobar la

partícula. Quànticament, això no és així. Per assolir aquest mateix resultat cal considerar estats amb un alt número quàntic (principi de correspondència de Bohr).

Per altra banda, clàssicament, la posició de la massa queda restringida a una certa regió espacial (es mou en un rang igual a dues vegades l'amplitud, A , de l'oscil·lació). Això es correspon amb el fet que l'extensió de la vibració clàssica queda determinada per l'energia de vibració ($E=kA^2/2$). Quànticament, però, no hi ha una zona on es restringeixi totalment a la partícula: només cal veure les cues a bada i banda de les funcions pròpies; formalment el rang de vibració és l'interval $(-\infty, +\infty)$. Així doncs, quànticament és possible trobar el sistema oscil·lant a una extensió superior al que li permet la seva energia. Aquest fenomen es coneix amb el nom d'**efecte túnel** i es retroba força sovint en els sistemes quàntics i té conseqüències experimentals i d'aplicació remarcables. Podem citar alguns fets que s'expliquen mitjançant l'efecte túnel:

- L'emissió de partícules α per part de nuclis reactius: l'energia cinètica de la partícula α confinada dins el nucli és uns 2 o tres ordres de magnitud menor que l'energia potencial que ha de vèncer per escapar d'ell.
- En les reaccions d'oxidació-reducció en els electrodes: els electrons passen d'un ió o molècula a un altre a través d'una fase.
- La inversió de la forma piramidal de l'amoniac, fosfina, arsina,...: els protons experimenten l'efecte i inverteixen la geometria molecular superant la barrera d'energia conformacional.
- Algunes transferències electròniques intramoleculares.

L'efecte túnel és més important quant més lleugera és la partícula que l'experimenta.

A continuació es llisten algunes de les propietats dels polinomis d'Hermite:

$$\text{Fórmula de Rodrigues: } H_v(y) = (-1)^v e^{y^2} \frac{d^v e^{-y^2}}{dy^v}$$

$$H_0(y) = 1$$

$$H_1(y) = 2y$$

$$H_2(y) = 4y^2 - 2$$

$$H_3(y) = 8y^3 - 12y$$

$$H_4(y) = 16y^4 - 48y^2 + 12$$

$$H_5(y) = 32y^5 - 160y^3 + 120y$$

$$H_6(y) = 64y^6 - 480y^4 + 720y^2 - 120$$

$$H_7(y) = 128y^7 - 1344y^5 + 3360y^3 - 1680y$$

$$H_8(y) = 256y^8 - 3584y^6 + 13440y^4 - 13440y^2 + 1680$$

$$H_9(y) = 512y^9 - 9216y^7 + 48384y^5 - 80640y^3 + 30240y$$

$$H_{10}(y) = 1024y^{10} - 23040y^8 + 161280y^6 - 403200y^4 + 302400y^2 - 30240$$

$$H_{11}(y) = 2048y^{11} - 56320y^9 + 506880y^7 - 1774080y^5 + 2217600y^3 - 665280y$$

$$H_{12}(y) = 4096y^{12} - 135168y^{10} + 1520640y^8 - 7096320y^6 + 13305600y^4 - 7983360y^2 + 665280$$

⋮

Altres propietats:

$$\frac{d^2}{dy^2} H_v(y) - 2y \frac{d}{dy} H_v(y) + 2v H_v(y) = 0 \quad (\text{equació diferencial})$$

$$\frac{d}{dy} H_v(y) = 2v H_{v-1}(y)$$

$$H_{v+1}(y) - 2y H_v(y) + 2v H_{v-1}(y) = 0 \quad (\text{fórmula de recursió})$$

Ortogonalitat:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} H_v(y) H_{v'}(y) e^{-y^2} dy = 0, \quad \text{si } v \neq v'$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} H_v^2(y) e^{-y^2} dy = \pi^{\frac{1}{2}} 2^v v!$$

Hem vist diferents problemes on es consideren sistemes monodimensionals. Ja hem comentat que en aquests sistemes no hi ha degeneració. Per altra banda, hi ha un teorema⁷ general que afirma que

Si ordenem els estats en ordre creixent d'energia, les funcions d'ona també queden ordenades per nombre creixent de nodes. La funció número n té $n-1$ nodes i, entre cadascun d'ells, totes les funcions pròpies següents tenen, almenys, un node.

El compliment d'aquest teorema es pot comprovar fàcilment pel cas de la caixa quàntica monodimensional o l'oscil·lador harmònic.

⁷ Albert Messiah, "Quantum Mechanics" Vol I, North Holland Publ. Co., Amsterdam and John Wiley and Sons, Inc. Nova York, 1966 p. 110. Albert Messiah, "Mécanique Quantique" Tome I, Dunod, Paris, 1959 p. 92-93.

2.4.4. El rotor rígid

Les molècules, sobretot en fase gas, roten. Per tant, també cal descriure quànticament aquest grau de llibertat de moviment. En espectroscòpia, es consideren les molècules sòlids rígids i en poder així modelar els seus estats energètics rotacionals, es poden fer estudis per determinar la geometria molecular.

El model quàntic de rotor rígid consisteix en dues masses puntuals (m_1 i m_2) separades una distància fixa R . El sistema dona voltes sobre el seu centre de masses. Físicament es demostra que, en aquest cas, és equivalent resoldre l'equació d'Schrödinger associada a una única partícula puntual de *massa reduïda*

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

que gira entorn l'origen de coordenades, i del qual n'està separat la mateixa distància R . La notació matemàtica escaient la trobarem en la utilització de les *coordenades esfèriques*. En aquestes coordenades, l'operador laplaciana s'escriu com

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

o bé

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

Si es defineix l'**operador legendrià**,

$$\Lambda^2 = \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2},$$

escrivim també

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \Lambda^2.$$

El hamiltonià del sistema, és doncs,

$$\hat{H}(\theta, \phi) = \frac{-\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 = \frac{-\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \Lambda^2 \right].$$

Atès que les funcions pròpies no depenen de la variable r sinó del paràmetre constant R , els termes de l'operador que involucren la derivada respecta a r , en operar sobre la funció retornen un valor nul, és a dir, per exemple,

$$\frac{\partial^2}{\partial r^2} |\psi(\theta, \phi)\rangle = |\psi(\theta, \phi)\rangle \frac{\partial^2}{\partial r^2} 1 = 0 \quad \text{i} \quad \frac{\partial}{\partial r} |\psi(\theta, \phi)\rangle = |\psi(\theta, \phi)\rangle \frac{\partial}{\partial r} 1 = 0.$$

Així doncs, l'operador hamiltonià s'expressa com

$$\hat{H}(\theta, \phi) = \frac{-\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \Lambda^2 = \frac{-\hbar^2}{2I} \Lambda^2.$$

on I és el moment d'inèrcia del sistema: $I = \mu r^2 = \mu R^2$. Així doncs, de forma explícita, l'operador és

$$\hat{H}(\theta, \phi) = \frac{-\hbar^2}{2I} \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right].$$

Amb tot això, caldrà resoldre l'equació d'Schrödinger diferencial següent:

$$\hat{H}(\theta, \phi) |\psi(\theta, \phi)\rangle = E |\psi(\theta, \phi)\rangle.$$

Les funcions pròpies són els anomenats harmònics esfèrics, que són unes funcions molt conegudes en matemàtiques:

$$|\psi(\theta, \phi)\rangle = Y_J^M(\theta, \phi) = \left[\frac{(2J+1)(J-|M|)!}{4\pi(J+|M|)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_J^{|M|}(\cos\theta) e^{iM\phi}.$$

Aquestes funcions presenten dos nombres quàntics: J i M . El nombre J pren els valors $0, 1, 2, \dots, \infty$ mentre que, per cadascun d'ells, el nombre M assoleix un dels valors $-J, -J+1, \dots, J-1, J$. Així, per a cada nombre J es disposa de $2J+1$ valors de M .

Els termes $P_J^{|M|}(x)$ són els anomenats polinomis associats de Legendre⁸. Quan el valor de J és parell, l'harmònic esfèric és una funció simètrica respecte al centre d'una esfera definida a través del recorregut per tots els valors dels angles θ i ϕ , mentre que quan J pren valors senars la funció esdevé antisimètrica respecte al mateix punt.

Malgrat l'aparent complexitat que presenten les funcions pròpies del sistema associat al rotor rígid, els valors propis corresponents tenen una expressió matemàtica senzilla:

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) \quad ; \quad J = 0, 1, 2, \dots, \infty.$$

A partir d'aquesta expressió es pot veure que no hi ha una energia rotacional residual o de punt zero.

L'energia associada a cada funció pròpia es pot expressar en termes d'un paràmetre anomenat **constant rotacional**:

$$\bar{B} = \frac{h}{8\pi^2 I c},$$

on c és la velocitat de la llum. Aquí la constant rotacional s'ha expressat en unitats de números d'ona. En aquest cas l'expressió de l'energia també s'escriu

⁸ Adrien-Marie Legendre (París, 1752-1833), matemàtic francès. Va treballar en teoria dels nombres i funcions el·líptiques (*Traité des fonctions elliptiques et des intégrales eulériennes*, 1825-32). Les seves investigacions en geodèsia tingueren caràcter pràctic i d'aquesta manera va servir patriòticament als governants de la Primera República i de l'època napoleònica. Fóra el primer en establir la teoria dels mínims quadrats.

$$E_J = hc\bar{B}J(J+1).$$

Apreciem que, malgrat que hi ha una quantització a través dels nombres quàntics J i M , només el primer apareix a l'expressió de l'energia. El que succeeix en aquest cas és que el valor E_J identifica un *nivell* energètic amb degeneració $2J+1$. La distinció entre estats d'un mateix nivell es fa a través dels valor que pren el nombre quàntic M , els $2J+1$ valors possibles són $\{-J, -J+1, \dots, J-1, J\}$. A la Figura 2.3 hi ha representats els primers nivells així com la seva estructura interna d'estats degenerats. Cada funció d'ona (la qual només caracteritza a un sol estat) depèn dels dos nombres quàntics alhora.

| NIVELLS | ESTATS A CADA NIVELL | | | | | | | Degeneració | ↑ E |
|---------|----------------------|------|------|-----|-----|-----|-----|-------------|--------|
| | M=-3 | M=-2 | M=-1 | M=0 | M=1 | M=2 | M=3 | | |
| ⋮ | | | | ⋮ | | | | (2J+1) | |
| — J=3 | — | — | — | — | — | — | — | 7 | |
| — J=2 | | — | — | — | — | — | | 5 | |
| — J=1 | | | — | — | — | | | 3 | |
| — J=0 | | | | — | | | | 1 | |

Figura 2.3. Representació dels primers nivells i estats que es troben en resoldre quànticament el problema del rotor rígid.

2.4.5. Teorema del virial

En mecànica clàssica es compleix que sempre hi ha un balanç entre l'energia cinètica i potencial d'un sistema. Aquest balanç s'expressa a través de l'anomenat **teorema del virial**. En mecànica quàntica aquest teorema també es pot demostrar:

Teorema del virial:

Si l'energia potencial d'un sistema és proporcional a una potencia, s , de la variable de posició ($V \propto x^s$), llavors les mitjanes de les energies potencial i cinètica obeeixen a la relació

$$2\langle T \rangle = s\langle V \rangle$$

Segons el teorema del virial, l'energia total del sistema és

$$E = \langle T \rangle + \langle V \rangle = \left(1 + \frac{2}{s}\right)\langle T \rangle = \left(1 + \frac{s}{2}\right)\langle V \rangle.$$

Exercicis:

1. Comprova que el teorema del virial se satisfà per l'estat fonamental de l'oscil·lador harmònic.

Es coneix el resultat següent: $\int_0^\infty x^{2n} e^{-ax^2} dx = \frac{(2n-1)!!}{2^{n+1}} \sqrt{\frac{\pi}{a^{2n+1}}}$ i se sap que $-1!!=1$.

Resposta: En aquest problema $s=2$ i se satisfà la relació $\langle T \rangle = \langle V \rangle = \frac{1}{4} h\nu$. L'energia total del sistema és $E = \langle T \rangle + \langle V \rangle = \frac{1}{2} h\nu$, la qual es correspon amb el valor de E_0 .

2. Digues, sense resoldre cap integral, quins són els valors esperats de l'energia potencial i cinètica per cadascun dels estats de l'oscil·lador harmònic. Resposta:

$$\langle T \rangle = \langle V \rangle = \frac{E_n}{2} = \frac{1}{2} h\nu \left(v + \frac{1}{2}\right).$$