

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

A. Bhom, Quantum Mechanics and Spectrum Generating Groups and Supergroups in Symmetries in science, B. Gruber and R. Lenczewsk Eds. Plenum Press, New York 1986

Mecànica quàntica sense l'equació de Schrödinger

Com indica Bhom en la cita que encapçala aquest escrit, sovint sols ens fa falta conèixer quatre sistemes models per poder aplicar la mecànica quàntica a la resolució de problemes. Un dels casos podria ser l'obtenció simple de les funcions de partició moleculars en Termodinàmica Estadística. De fet, en l'ensenyament de la Química Física en el grau de Química, és costum explicar la Termodinàmica Macroscòpica abans d'explicar Química Quàntica i sovint s'explica Termodinàmica Estadística després, tot i que seria més adient explicar-la només acabar la Termodinàmica Macroscòpica (de fet, molts dels texts clàssics de Termodinàmica inclouen Macroscòpica i Estadística, com ara: A. Somerfeld, M.W. Zemanski, K.G. Denbigh, J. Aguilar etc.). Es pot perfectament introduir la Termodinàmica Estadística a partir de la mecànica clàssica fent ús de l'espai de fases amb l'únic postulat addicional que la cel·la unitat en aquest espai, que té dimensions d'acció, ha de ser igual a la constant de Planck. Certament, aquest postulat, enunciat així, no és gens intuïtiu i, per tant, poc aconsellable en un curs introductor. És clar, podem fer-lo plausible a partir de la quantificació de Somerfeld, que a la vegada caldria induir a partir del treball de Planck sobre el cos negre, que si que sol explicar-se fins i tot en batxillerat per justificar la quantificació. Admetent que ho fem així, resulta que el tractament clàssic comporta una eina matemàtica prou més complicada que si directament fem ús del models bàsics de la mecànica quàntica. Per tant, com fan molts tractats de Termodinàmica Estadística, és millor partir del models quàntics, a la vegada que no és raonable intercalar, entre Termodinàmica Macroscòpica i Estadística, un curs de quàntica on, fent ús de l'equació de Schrödinger, se dedueixen les quatre fórmules bàsiques d'energia del models: caixa, oscil·lador, rotor i àtom d'hidrogen.

Ací presentem l'obtenció d'aquestes energies que se necessiten per poder calcular les funcions de partició moleculars, partint de coneixements que els estudiants han assolit en batxillerat.

1. Partícula en una caixa

Fem ús de la fórmula de DeBroglie, $p = h/\lambda$, per a una partícula confinada en una caixa, de manera que l'ona que l'acompanya ha de ser zero fora de la caixa. Primer considerem el cas unidimensional. Les ones estacionàries en una caixa de longitud L han de tindre amplitud zero al extrems (com li passa a una corda de guitarra), per tant, cal que: $n (\lambda/2) = L$, $n = 1,2,3 \dots$ i λ la longitud de l'ona. Per tant $\lambda = 2L/n$ i l'energia de la partícula, que és únicament energia

cinètica resulta: $E = \frac{p^2}{2m} = \frac{h^2}{2m\lambda^2} = \frac{h^2 n^2}{8mL^2}$. En tres dimensions, l'energia cinètica té tres termes

$\frac{p_i^2}{2m}$, amb $i = x, y, z$ i per tant, per a una caixa cúbica de costat L : $E = \frac{h^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)}{8mL^2}$. Si la caixa és un paral·lelepípede aleshores cada n_i^2 va dividit per l'associada longitud de l'aresta L_i .

2. Oscil·lador Harmònic

En el treball de Planck del cos negre la hipòtesi bàsica és que la matèria sòlida se comporta com un conjunt d'oscil·ladors harmònics. Cada oscil·lador pot absorbir un fotó d'energia $E = h\nu$ i promocionar d'un estat estacionari al següent. Per tant, podem escriure per a l'oscil·lador que $\Delta E = E_{n+1} - E_n = h\nu$. Com l'origen d'energies és arbitrari (per exemple arbitràriament diem que l'energia potencial és zero al nivell de la mar), podem igualment partir de $E_1 = h\nu$ i per tant trobar que $E_n = nh\nu$.¹

L'oscil·lador té clàssicament una energia $E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2$, que pot rescriure's com la fórmula d'una el·lipse, $\frac{p^2}{2mE} + \frac{x^2}{2E/k} = 1$, de radis $r_1 = \sqrt{2mE}$, $r_2 = \sqrt{2E/k}$ i per tant, àrea A que no és més que $\oint p dx$ i que per a una el·lipse és $\pi r_1 r_2$. Per tant, recordant que $\omega = \sqrt{k/m}$ i $\omega = 2\pi\nu$,

$$A = \oint p dx = \pi r_1 r_2 = 2\pi E \sqrt{m/k} = 2\pi nh\nu \frac{1}{2\pi\nu} \rightarrow \boxed{\oint p dx = nh}$$

Aquesta fórmula trobada per a l'oscil·lador és el fonament del postulat de Bohr per al moment angular: $L = n\hbar$, amb $\hbar = h/2\pi$. En efecte, les òrbites planetàries de l'àtom d'hidrogen de Bohr, com la terra al voltant del sol, té el moment angular constant. Per tant si considerem l'òrbita circular de Bohr, un desplaçament $dx = r d\theta$, on r és el radi de l'òrbita i $d\theta$ el canvi d'angle que genera dx . Aleshores, $\oint p dx = \oint (pr) d\theta = \oint L d\theta = L \oint d\theta = 2\pi L = nh \rightarrow \boxed{L = n\hbar}$.

Ara ja podem abordar el rotor.

3. Rotor rígid

L'energia clàssica del rotor rígid és: $E = \frac{L^2}{2I}$, on L és el moment angular i $I = mr^2$ el moment d'inèrcia. A partir del postulat de Bohr, $E = \frac{n^2 \hbar^2}{2I}$, que és l'energia quàntica del rotor rígid.

4. Àtom d'hidrogen

L'energia clàssica de l'hidrogen és la suma de l'energia de rotació $\frac{L^2}{2mr^2}$ més l'energia potencial d'atracció $-\frac{e^2}{r}$. Tanmateix, en les òrbites, la força centrípeta, mv^2/r , és la força atractiva de Coulomb, e^2/r^2 . Per tant, $\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{r^2} \rightarrow r = \frac{e^2}{mv^2} = \frac{e^2}{2E_c} = \frac{e^2}{2 \frac{L^2}{2mr^2}} = \frac{e^2}{2 \frac{n^2 \hbar^2}{2mr^2}} \rightarrow \boxed{\frac{1}{r} = \frac{me^2}{\hbar^2 n^2}}$ També, des de $\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{r^2}$ deduïm que $2E_c = -E_p \rightarrow E = \frac{1}{2}E_p = -\frac{e^2}{2r}$, on substituint el radi trobem: $E = -\frac{me^4}{2\hbar^2 n^2}$.

¹ En la mecànica de Schrödinger se té un altre origen, $E_0 = \frac{1}{2}h\nu$. Per tant, $E_n = (n + \frac{1}{2})h\nu$, cosa que no afecta el càlcul de la funció de partició molecular vibracional que se defineix respecte l'estat fonamental, i que per tant inclou $\Delta E_n = E_n - E_0$ en lloc d' E_n . En tot cas, si se vol, se pot introduir aquest origen d'energies (perquè no, si és arbitrari?), encara que jo no ho recomanaria.